



Microémulsions solidifiées : une nouvelle voie pour les conducteurs protoniques ?

Cécile Noirjean

► To cite this version:

Cécile Noirjean. Microémulsions solidifiées : une nouvelle voie pour les conducteurs protoniques ?. Matériaux. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2014. Français. NNT : 2014VERS0023 . tel-01128869

HAL Id: tel-01128869

<https://theses.hal.science/tel-01128869>

Submitted on 10 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES
ECOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIE DE VERSAILLES – STV ED N°539
**Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et
Supramoléculaire – LIONS**

Thèse de doctorat de l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines
Spécialité : Chimie des Matériaux

Présentée par :
Cécile Noirjean

Pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines**

**Microémulsions Solidifiées :
Une nouvelle voie pour les conducteurs protoniques ?**

Soutenue le 23 septembre 2014



JURY

Julian Oberdisse	Directeur de recherche – CNRS, Montpellier	Rapporteur
Véronique Schmitt	Directeur de recherche – CNRS, Bordeaux	Rapporteur
Christel Laberty	Professeur – UPMC, Paris	Examineur
Chantal Larpent	Professeur – UVSQ, Versailles	Examineur
Eric Lafontaine	Responsable Domaine Scientifique – DGA	Correspondant DGA
David Carrière	Chercheur CEA – CEA Saclay	Encadrant CEA
Fabienne Testard	Chercheur CEA – CEA Saclay	Directrice de thèse

"Un scientifique dans un laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées."

Marie Curie

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants, David Carrière et Fabienne Testard, pour m'avoir accompagnée pendant ces trois années tout en me laissant une grande autonomie en particulier quand j'ai choisi d'étudier des systèmes contenant des verres organiques.

Mes remerciements vont ensuite aux membres du jury : Chantal Larpent, Julian Oberdisse, Véronique Schmitt, Christel Laberty et Eric Lafontaine pour avoir accepté de juger mon travail. Je remercie en particulier mes rapporteurs, Julian Oberdisse et Véronique Schmitt, qui, en plus d'avoir pris du temps sur leurs vacances d'été pour examiner mon manuscrit, ont dû se lever tôt et faire face aux problèmes de transport pour assister à ma soutenance.

Pendant mon séjour au LIONS, j'ai eu l'occasion d'utiliser des techniques très variées depuis la synthèse organique jusqu'aux mesures de spectroscopie d'impédance en passant par des techniques de caractérisation variées (diffusion de rayonnement aux petits angles, DSC, infra-rouge ...). Cela n'aurait pas pu se faire sans l'aide de nombreuses personnes que je remercie chaleureusement. Jacques Jestin a été notre local-contact lors des trois séries d'expériences de SANS que nous avons réalisées sur PAXE, spectromètre du LLB (CEA Saclay), dont nous avons été parmi les derniers utilisateurs. L'étude par DSC et infra-rouge des mélanges d'acide myristique, de CTAB et d'eau n'aurait pas pu se faire sans la collaboration de Christophe Déjugnat (IMRCP, Toulouse). Les expériences de DSC sur les mélanges contenant des verres organiques ont été réalisées au LLB (CEA Saclay), avec l'aide de Nicolas Genevaz. Christel Laberty (Collège de France, Paris) et Philippe Barboux (Ecole Polytechnique, Palaiseau) nous permis d'étudier la conduction protonique de quelques échantillons par mesures de spectroscopie d'impédance. Je remercie également Odile Fichet (LPPI, Cergy) qui m'a fourni quelques échantillons de microémulsions polymérisées à étudier par SAXS.

J'ai fait mes premiers pas dans le monde de l'enseignement en effectuant des vacances à l'Université de Créteil. Je remercie donc chaleureusement Clémence Lecoeur qui m'a permis de commencer en encadrant des TP de DSC et Anne-Lise Vlemelix qui m'a permis de confirmer mon goût pour l'enseignement lors d'un semestre de vacances en chimie organique à l'IUT de Vitry-sur-Seine.

Pendant les trois années passées au LIONS, j'ai fait de nombreuses rencontres. Certains ont terminé leur thèse ou post-doctorat avant moi : Than-Xuan, Hermann, Tony, Lucie, Romain, Maïa. Je remercie particulièrement Baptiste Greco qui, lors de son stage, m'a aidée à avancer dans l'étude des mélanges contenant des verres organiques. Je souhaite un bon courage à Cansu qui va soutenir sa thèse dans quelques mois, ainsi qu'à tous les autres doctorants et post-doctorants à qui il reste un peu plus de temps : Baptiste, Joni, Marine, Soumaya, Rémy. Parmi les personnes qui resteront encore longtemps au laboratoire, je souhaite remercier Elodie, la technicienne-nounou du LIONS qui veille à ce que tout le monde se sente bien au laboratoire. Je tiens également à remercier Christian, co-bureau-mécanicien-grimpeur dont j'ai partagé le bureau pendant presque tout mon séjour au LIONS, pour sa bonne humeur permanente et son rire communicatif. Mes remerciements vont également à toutes les autres personnes que j'ai rencontrées pendant ma thèse.

Enfin (last but not least), je souhaite remercier chaleureusement toute ma famille et mes amis qui, bien que ne comprenant pas toujours mon travail, m'ont soutenue. En particulier ceux qui ont pris quelques heures voire une journée de congé pour venir assister à ma soutenance.

Table des matières

Symboles et abréviations	3
Introduction Générale	5
I Contexte : Conduction Protonique et Microémulsions	9
I.1 Conduction protonique	9
I.1.1 Piles à combustible	9
I.1.2 Membranes échangeuses de protons	11
I.1.3 Quels nouveaux matériaux pour la conduction protonique ?	13
I.2 Tensioactifs et microémulsions	15
I.2.1 Tensioactifs	15
I.2.2 Microémulsions	16
I.3 Des microémulsions aux matériaux nanostructurés	24
I.3.1 Solidification irréversible de microémulsions par polymérisation	24
I.3.2 Solidification réversible de microémulsion par gélification ou refroidissement . .	28
I.4 Enjeux de la thèse	30
II Microémulsions contenant un acide gras	33
II.1 Choix du système	33
II.1.1 Acides gras et conduction protonique	33
II.1.2 Agrégats catanioniques	35
II.2 Détermination du domaine d'existence de microémulsions	38
II.2.1 Un premier diagramme de phases ($W/O = 1$)	38
II.2.2 Diagramme ternaire ($T = 60^{\circ}\text{C}$)	39
II.2.3 Diagramme en poisson ($W/O = 0.16$)	42
II.3 Etude du domaine monophasique isotrope	43
II.3.1 Etude de la structure à haute température ($T > 60^{\circ}\text{C}$)	44
II.3.2 Mise en évidence du film mixte de tensioactifs	51
II.3.3 Etude des transitions de phases dans les microémulsions	58
II.4 Etude du domaine monophasique anisotrope	63
II.4.1 Position des échantillons anisotropes dans le diagramme de phases	64
II.4.2 Etude de quelques échantillons anisotropes à haute température	65
II.4.3 Comportement thermique des mélanges anisotropes à haute température	68
II.5 Conclusion sur les mélanges MA/CTAB/ H_2O	70

III Mélanges avec un verre organique	73
III.1 Choix du système	73
III.1.1 Choix de la phase apolaire : verre organique	73
III.1.2 Tensioactifs conducteurs protoniques	76
III.2 Synthèse et caractérisation de verres organiques	77
III.2.1 Synthèse	78
III.2.2 Caractérisation des verres synthétisés	85
III.3 Etude de mélanges binaires conducteurs protoniques	90
III.3.1 Diagramme de phases	90
III.3.2 Conduction protonique	99
III.4 Mélanges contenant des verres organiques	101
III.4.1 Mélanges ternaires verre/tensioactif/co-tensioactif	101
III.4.2 Mélanges ternaires verre/undécylimidazole/glycérol	104
III.4.3 Etude de quelques mélanges quaternaires	106
III.5 Conclusion sur les mélanges contenant des verres organiques	109
 Conclusion Générale et Perspectives	 111
 ANNEXES	 113
 A Matériel et méthodes	 115
A.1 Préparation des échantillons	115
A.2 Synthèse des verres organiques	116
A.3 HPLC	120
A.4 Diffusion de rayonnement aux petits angles	121
A.5 DSC	122
A.6 Infra-rouge	123
A.7 Microscopie optique et confocale	123
A.8 Conduction protonique	123
 B Diffusion de rayonnement (rayons X et neutrons)	 125
B.1 Généralités	125
B.2 Aspects expérimentaux – Obtention du signal à l'échelle absolue	126
B.3 Différentes configurations utilisées	128
 C Article	 131
 D Etude de la structure de microémulsions polymérisées	 141
D.1 Présentation des échantillons	142
D.2 Caractérisation par SAXS	143
D.3 Conclusion	149
 BIBLIOGRAPHIE	 151

Symboles et abréviations

γ	fraction massique de tensioactif
AcOEt	Acétate d'éthyle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BPA	acide ButylPhosphonique (tensioactif conducteur protonique)
CDCl ₃	Chloroforme deutérié (solvant utilisé pour les analyses RMN)
CTAB	bromure de cetyltriméthylammonium
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
f_m	fraction massique
f_{mol}	fraction molaire
HPLC	chromatographie en phase liquide à haute performance
IR	spectroscopie infrarouge
MA	acide myristique
myrD	acide myristique deutéré (C ₁₃ D ₂₇ COOH)
myrH	acide myristique hydrogéné (C ₁₃ H ₂₇ COOH)
OPA	acide OctylPhosphonique (tensioactif conducteur protonique)
RMN ¹ H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
RMN ¹³ C	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13
SANS	diffusion de neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering)
SAXS	diffusion de rayons X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering)
T_{eb}	Température d'ébullition
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
THF	TétraHydroFurane
UI	UndécylImidazole (tensioactif conducteur protonique)
W/O	rapport des volumes d'eau (W) et d'huile (O)

Introduction Générale

Dans le contexte énergétique actuel – diminution des ressources pétrolières, croissance de la demande mondiale en énergie, problèmes liés à la pollution (notamment production de gaz à effet de serre) – il devient nécessaire de trouver de nouvelles sources d'énergie propres et économiquement viables. De nouvelles sources d'énergie, dites alternatives, sont apparues sur le marché : éolienne, solaire, hydraulique, géothermique... La recherche dans ces domaines connaît actuellement un essor important avec de forts impacts économiques à la clef.

Les énergies solaire et éolienne ne permettent pas de produire de l'électricité en continu et les générateurs utilisés pour produire de l'électricité à partir des énergies hydraulique et géothermique sont difficilement transportables. Il est donc nécessaire de concevoir des batteries ou des piles comme source d'énergie secondaire pour des applications transportables telles que les voitures ou même l'alimentation d'appareils portables comme les ordinateurs ou les téléphones.

Dans ce contexte, la pile à combustible est un générateur "propre" car elle permet de produire de l'électricité à partir d'un combustible qui est généralement l'hydrogène. Ce dernier peut être produit à partir des sources d'électricité primaires citées précédemment par simple électrolyse de l'eau. Dans ce cas, le seul produit de cette réaction est de l'eau. Les piles utilisant d'autres combustibles que l'hydrogène (méthanol par exemple) produisent également du dioxyde de carbone mais elles restent intéressantes car leur rendement électrochimique est supérieur au rendement thermique des moteurs à combustion. Parmi les piles à combustible, celles basées sur l'utilisation de membrane échangeuse de protons sont particulièrement intéressantes car elles peuvent fonctionner à des températures proches de la température ambiante, caractéristique nécessaire pour son utilisation dans des appareils portables. Ce type de piles à combustible intéresse particulièrement la DGA (Direction Générale de l'Armement) qui a co-financé les travaux présentés dans ce manuscrit. En effet, les applications militaires nécessitent des sources d'énergie facilement transportables et utilisables dans tous types de conditions. La sécurité des utilisateurs est également un enjeu important qui peut être amélioré par la conception de piles à combustible dont tous les éléments sont solides. Une autre contrainte importante pour une utilisation transportable est un démarrage rapide et sur une large gamme de températures d'utilisation (de -30°C à 40°C).

Si le principe de fonctionnement des piles à combustible est compris depuis longtemps, il subsiste des difficultés technologiques pour sa mise en œuvre. En particulier, deux composants essentiels au fonctionnement des piles à combustible sont très coûteux : le catalyseur en platine et la membrane échangeuse de protons. Cette dernière permet le passage des protons de la cathode vers l'anode. La membrane de référence est une membrane polymère : le Nafion. Outre son prix (près de 500 €/m^2) et la nécessité d'utiliser une grande quantité de solvant pour sa synthèse, ses principaux inconvénients proviennent de sa sensibilité à l'eau. En effet, les caractéristiques de conduction de la membrane sont

fortement diminuées lorsque la membrane s'assèche et les phénomènes de gonflement et dégonflement induits par la présence d'eau dans la membrane peuvent nuire à la tenue mécanique des systèmes. Il est donc nécessaire de concevoir de nouvelles membranes conductrices de protons qui pourront être utilisées dans la conception de piles à combustible utilisables à température ambiante.

Les propriétés de conduction protonique de la membrane sont dues à la présence d'un réseau continu de transporteurs de protons. Les microémulsions sont des mélanges d'eau, d'huile et de tensioactifs nanostructurés à l'équilibre thermodynamique. Dans certaines conditions de composition et de température, il est possible d'obtenir des microémulsions bicontinues à l'intérieur desquelles le film de tensioactif est continu. Des microémulsions bicontinues préparées avec des tensioactifs possédant des propriétés intéressantes de transport protonique pourraient être des membranes échangeuses de protons intéressantes. Mais la nature liquide de la microémulsion obtenue la rend très sensible aux changements de conditions (composition, température ...), sa structure peut alors changer. Une solution à ces problèmes est de solidifier la microémulsion bicontinue. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser une huile solide à température ambiante. Les microémulsions peuvent être préparées au-dessus du point de fusion de l'huile et un matériau solide sera obtenu en refroidissant le mélange. L'objectif est de conserver, dans le matériau solide, la structure de la microémulsion de départ. En particulier, le film continu de tensioactifs conducteurs de protons doit être conservé et les tensioactifs fixés à l'intérieur du matériau, afin de permettre son utilisation comme membrane conductrice de protons dans la conception de piles à combustible.

Le principal problème dans la conception de ces matériaux est de conserver la structure bicontinue de la microémulsion de départ lors de la formation du solide. En effet, les microémulsions sont le résultat de l'auto-assemblage de leurs différents constituants et tout changement des conditions thermodynamiques peut provoquer des changements dans leur structure. La solidification des microémulsions est le résultat du passage d'un état d'équilibre thermodynamique à un état hors d'équilibre du mélange étudié.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été co-financés par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) et la Direction Générale de l'Armement (DGA). Ils ont été réalisés au Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS), du CEA de Saclay.

La première partie présente le contexte de l'étude : les principales caractéristiques des piles à combustible à membrane échangeuse de protons et en particulier les inconvénients des membranes actuellement utilisées. Les microémulsions sont ensuite présentées comme un moyen de mettre en forme une nouvelle membrane conductrice de protons via la morphologie bicontinue qu'elles peuvent adopter. Enfin, les difficultés pour conserver cette structure liquide à l'état solide sont présentées. Obtenir un solide dont la nanostructure est celle d'une microémulsion bicontinue est toujours un défi.

La deuxième partie présente l'étude d'un premier système dont la phase apolaire, solide à température ambiante, est un acide gras : l'acide myristique (MA). La température de fusion de cet acide gras, vers 52°C, permet de préparer des microémulsions à haute température ($T > 60^\circ\text{C}$). La structure et le comportement thermique des microémulsions ainsi préparées ont été étudiées par de nombreuses techniques (SAXS, SANS, DSC, IR ...). Ces différentes caractérisations ont permis de décrire l'influence de la cristallisation de l'acide myristique sur la structure du solide obtenu à température ambiante mon-

trant les limites d'utilisation de ce système. Cette étude a permis de poser les bases de la compréhension fondamentale de la perte de nanostructure causée par la cristallisation.

Ceci mène à la troisième et dernière partie de ce travail qui porte sur l'utilisation d'un verre organique comme phase apolaire. Le principal avantage de cette espèce est qu'elle est solide, mais ne cristallise pas à température ambiante. Les verres organiques n'étant pas des espèces commercialisées, ils ont été synthétisés au laboratoire. Ils ont ensuite été caractérisés puis utilisés pour préparer des microémulsions à haute température. Dans ces systèmes, les verres organiques doivent permettre d'obtenir un matériau solide non cristallin à température ambiante. Les propriétés de conduction protonique des matériaux obtenus sont assurées par l'utilisation de tensioactifs conducteurs protoniques. Le diagramme de phases et la conductivité protonique d'un mélange binaire de tensioactifs conducteurs protoniques (alkylimidazole et acide alkylphosphonique) sont étudiés. L'étude de systèmes ternaires verre organique/alkylimidazole/acide alkylphosphonique puis de systèmes quaternaires en ajoutant du glycérol sont présentés dans la suite de ce chapitre. L'objectif est de produire un matériau bicontinu conducteur protonique à température ambiante.

Le travail présenté dans ce manuscrit permet de mettre en évidence les problèmes liés à la solidification des microémulsions bicontinues. En particulier, la conservation de la structure bicontinue dans un solide nanostructuré est fortement influencée par les restructurations des différents composants lors du refroidissement. L'utilisation de composants dont la structure change peu lors de la solidification est une solution originale à ce problème. L'objectif initial était donc la mise en forme de membranes conductrices protoniques sur la base des travaux présentés. Le manuscrit se termine par des perspectives sur la préparation de ces membranes à base de verres organiques.

Chapitre I

Contexte : Conduction Protonique et Microémulsions

Ce chapitre présente un état de l'art sur différents concepts qui seront utilisés dans la suite de la thèse. La première partie porte sur la conduction protonique et les difficultés à concevoir des piles à combustible fonctionnant à température ambiante (entre -30°C et 60°C). Les caractéristiques importantes des membranes conductrices de protons et des pistes pour la conception de nouvelles membranes utilisables dans le cadre du développement de piles à combustible utilisables à température ambiante sont ensuite présentées. La deuxième partie traite des tensioactifs et des microémulsions, systèmes qui permettraient de mettre en forme de nouvelles membranes. La solidification de ces mélanges liquides bicontinus, piste possible pour en faire des matériaux utilisables dans les piles à combustible, fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

I.1 Conduction protonique

I.1.1 Piles à combustible

Le principe des piles à combustible a été découvert dans les années 1840 par Sir W. Grove (Figure I.1) et C. Schönbein [1]. En plongeant des électrodes de platine dans de l'acide sulfurique, il se produit la réaction inverse de l'électrolyse : de l'électricité et de l'eau sont produites à partir de réservoirs de dihydrogène et de dioxygène. Il faudra attendre plus d'un siècle avant la fabrication des premiers prototypes par F. T. Bacon en 1953 [2]. Ces travaux intéressent rapidement la NASA, qui équipe ses navettes spatiales de piles à combustible dès 1960. Le coût de ces équipements est alors trop élevé pour qu'ils soient utilisés pour des applications à destination du grand public. En effet, les catalyseurs (souvent à base de platine) et la membrane conductrice de protons qui sépare les deux électrodes sont des matériaux coûteux. De nombreuses études ont été menées pour réduire ce coût, permettant de réaliser des prototypes de voitures électriques. Le coût de fabrication des piles à combustible devra encore être réduit pour envisager des applications telles que l'alimentation en électricité de téléphones ou d'ordinateurs portables.

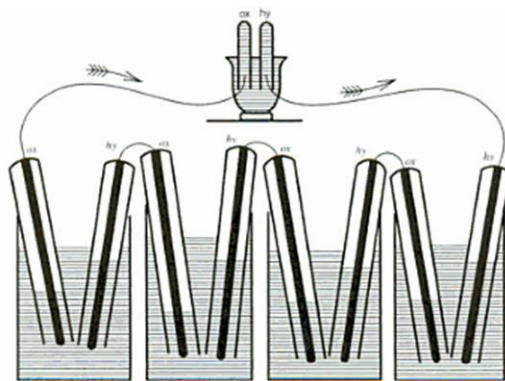


FIGURE I.1 – Schéma de la première pile à combustible, réalisée par Sir W. Grove dans les années 1840. La pile à combustible (partie basse du schéma), constituée de quatre cellules montées en série, alimente en électricité un électrolyseur (partie haute du schéma). Chaque cellule comporte deux tubes, l'un contient de l'oxygène (à gauche) et l'autre de l'hydrogène (à droite), plongés dans de l'acide sulfurique. La réaction est catalysée par des fils de platine à l'intérieur des tubes. Figure extraite de l'article de Grove [1]

Les piles à combustible suscitent aujourd'hui un regain d'intérêt important dans le domaine de la production d'énergie peu polluante. En effet, leur fonctionnement est basé sur la réduction du dioxygène par un combustible qui peut être du dihydrogène ou tout autre espèce oxydable (alcools tels que l'éthanol ou le méthanol par exemple). Si le combustible utilisé est du dihydrogène, le seul produit de la réaction est de l'eau (ou de la vapeur d'eau). Pour les autres combustibles, du dioxyde de carbone est également produit. Dans tous les cas, le rendement électrochimique des piles à combustible est supérieur au rendement qui peut être obtenu par combustion directe (limité par la loi de Carnot).

La Figure I.2 présente le schéma d'une pile à combustible fonctionnant à l'hydrogène. L'oxydation du dihydrogène, à l'anode, produit des protons (H^+) et des électrons. Ces derniers circulent à l'extérieur de la pile, ce qui permet la production d'électricité. Les protons, quant à eux, circulent à l'intérieur de la pile via l'électrolyte, ce qui permet la production d'eau par réduction de l'oxygène à la cathode. Les réactions d'oxydo-réduction des gaz nécessitent l'utilisation de catalyseurs, généralement à base de platine. Il est nécessaire que la température de la pile soit suffisamment haute pour activer les catalyseurs, c'est pourquoi peu de piles à combustible fonctionnent à des températures proches de la température ambiante.

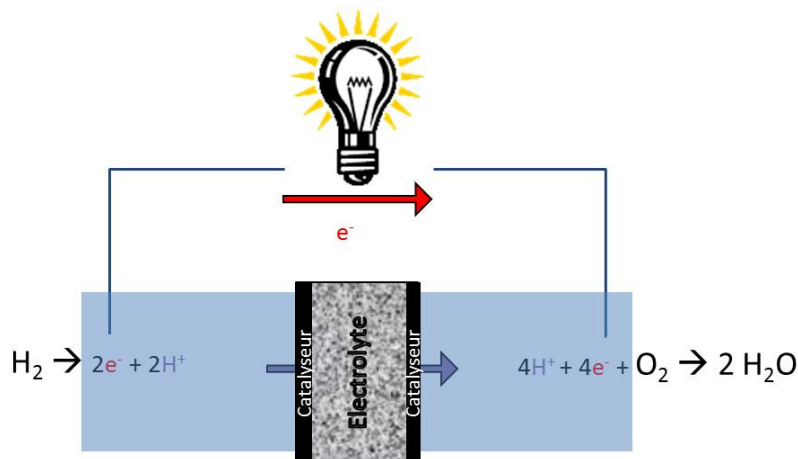


FIGURE I.2 – Schéma du fonctionnement d'une pile à combustible

La nature de l'électrolyte dépend à la fois du combustible utilisé et des conditions (pression, température) d'utilisation de la pile à combustible. Les piles à combustible (Tableau I.1) sont généralement classées en fonction de l'électrolyte utilisé.

Type de pile	Sigle	Electrolyte	Température d'utilisation	Applications
Pile à membrane échangeuse de protons	PEMFC	Membrane polymère	80°C	Transport Stationnaire Portable
Pile à combustible alcaline	AFC	Hydroxyde de potassium	60°C à 200°C	Transport Portable
Pile à acide phosphorique	PAFC	Acide phosphorique	200°C	Stationnaire
Pile à carbonates fondus	MCFC	Carbonates de métaux fondus	600°C à 700°C	Stationnaire
Pile à oxyde solide	SOFC	Céramique	600°C à 1000°C	Transport Stationnaire
Pile à méthanol direct	DMFC	Membrane polymère	80°C	Transport Stationnaire Portable

TABLE I.1 – *Différents types de piles à combustible*

Les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont particulièrement intéressantes car elles peuvent être utilisées pour des applications portables, à des températures proches de la température ambiante. Ces piles à combustible sont généralement utilisées vers 80°C, il serait intéressant de concevoir des piles à combustible du même type qui fonctionnent à des températures plus proches de la température ambiante (entre 0°C et 30°C). Dans la suite, nous nous intéresserons principalement aux piles à combustible PEMFC et en particulier à l'électrolyte utilisé : membrane échangeuse de protons.

I.1.2 Membranes échangeuses de protons

La membrane joue les rôles de séparateur des réservoirs (de gaz dans le cas du dihydrogène ou de liquide dans le cas du méthanol), et de conduction des protons. Elle doit donc avoir des propriétés importantes de conductivité ionique (typiquement 10^{-1} S/cm pour une épaisseur de 100 μm) et d'imperméabilité aux gaz. La stabilité chimique de la membrane à l'oxydation et à la réduction, notamment en présence de catalyseurs, est aussi importante pour qu'elle ne soit pas détériorée lors du fonctionnement de la pile. En plus de ces propriétés, pour l'utilisation dans le cadre de piles à combustible, la membrane doit être isolante électriquement (les électrons doivent passer à l'extérieur de la pile pour produire de l'électricité) et avoir de bonnes propriétés mécaniques. Des coûts de synthèse et de fabrication raisonnables sont indispensables (environ 10 m² de membrane sont nécessaires pour faire fonctionner une voiture roulant avec ce type de batterie).

La membrane de référence est le Nafion, un polymère perfluoré acide commercialisé par la société DuPont De Nemours. Ce polymère (Figure I.3) est constitué d'un squelette fluoré hydrophobe, sur lequel sont fixées des chaînes pendantes terminées par un groupement acide sulfonique hydrophile. Les

principales propriétés de ce polymère sont sa conduction protonique élevée (jusqu'à 0.1 S/cm) et sa grande stabilité chimique [3] [4]. Il peut, de plus, être mis en solution, ce qui facilite sa mise en forme.

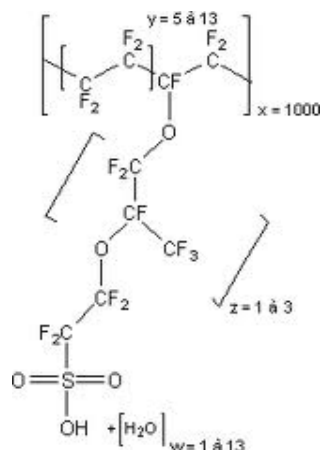


FIGURE I.3 – Structure chimique du Nafion

Le principal inconvénient du Nafion est sa sensibilité à l'eau. En effet, il gonfle en présence d'eau, ce qui nuit à la tenue mécanique de l'assemblage en pile à combustible. De plus, sa nanostructure (Figure I.4) change avec le taux d'humidité, ce qui influence fortement ses propriétés de transport protonique [5]. En particulier, la conductivité protonique d'une membrane Nafion est optimale pour une fraction volumique d'eau de l'ordre de 40%. Une membrane Nafion déshydratée ne conduit pas les protons.

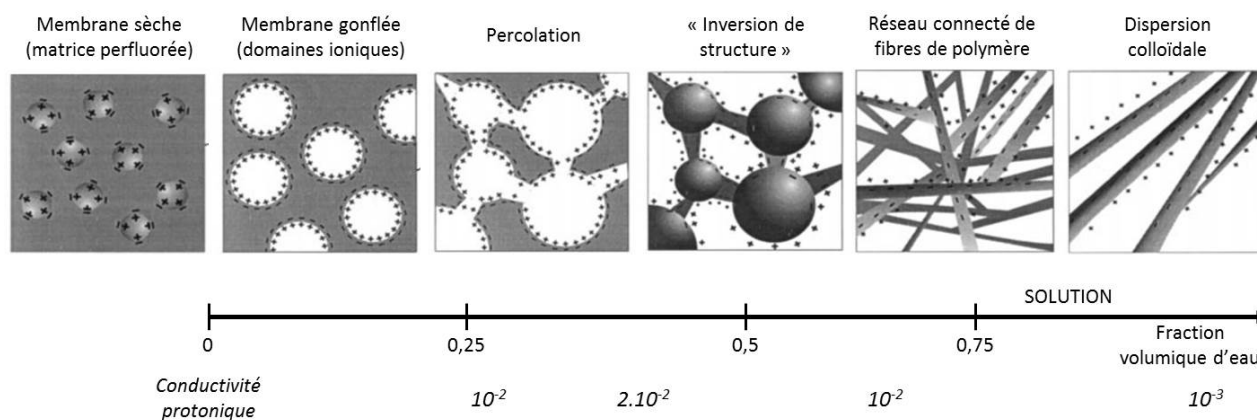


FIGURE I.4 – Influence de l'eau sur la structure du Nafion. Figure extraite de l'article de Gebel [5]

Les piles à combustible fonctionnent à haute température (80°C), ce qui permet d'activer la catalyse mais est défavorable pour la teneur en eau. De plus, lors du fonctionnement des piles à combustible, le transport des protons est accompagné d'un transport d'eau de l'anode vers la cathode (électroosmose). Au niveau de cette dernière, il y a production d'eau (issue de la réduction du dioxygène), ce qui provoque un flux de molécules d'eau de la cathode vers l'anode. Ces deux flux ne se compensent pas et créent un gradient d'hydratation à l'intérieur de la membrane [4]. Il est donc nécessaire de contrôler le taux d'humidité de la membrane pour le bon fonctionnement des piles à combustible.

Les problèmes de gestion de l'eau à l'intérieur des piles à combustible sont les principaux inconvénients de l'utilisation du Nafion car cela complique l'architecture de la pile. De plus, la synthèse du Nafion est délicate, ce qui explique son prix élevé : près de 500 €/m².

La recherche de matériaux alternatifs au Nafion est devenue nécessaire. Ces nouveaux matériaux devront avoir des propriétés de conduction protonique indépendantes du taux d'humidité pour faciliter leur mise en œuvre dans une pile à combustible. Des matériaux à l'intérieur desquels la conduction protonique est efficace à température ambiante ou même en-dessous seraient intéressants pour concevoir des piles à combustibles utilisables quelles que soient les conditions climatiques.

I.1.3 Quels nouveaux matériaux pour la conduction protonique ?

Plusieurs familles de matériaux imitant le Nafion sont déjà étudiées [4] :

- Les polymères perfluorés : polymères à chaîne principale fluorée avec des chaînes pendantes à terminaison acide. Le Nafion fait partie de cette famille.
- Les polymères non fluorés à squelette aromatique : polymères à chaîne principale hydrophobe constituée de noyaux aromatiques, avec des chaînes pendantes à terminaison acide hydrophile. Ces polymères ont des propriétés (conduction protonique mais aussi sensibilité à l'humidité) semblables à celles des polymères perfluorés mais leur préparation est plus simple car basée sur l'utilisation de monomères hydrogénés et non fluorés. Le S-PEEK (PolyEther Ether Cétone Sulfoné) et le PSSA (Acide PolyStyrène Sulfonique) font partie de cette famille [6].
- Les membranes composites : elles sont composées d'un des polymères présentés précédemment, renforcé par un matériau organique [6] ou inorganique [7], pour améliorer ses propriétés mécaniques, limiter le gonflement ou limiter la dépendance au taux d'humidité.

Pour préparer de nouveaux matériaux utilisables comme membrane conductrice de protons, il est important de connaître les différents mécanismes de conduction protonique, ainsi que de choisir des groupements permettant cette conduction.

La conduction protonique met en jeu des espèces donneuses et acceptrices de protons qui vont jouer le rôle de transporteurs. Deux mécanismes de conduction protonique (Figure I.5) sont habituellement décrits [8] :



FIGURE I.5 – Mécanismes de conduction protonique : conduction véhiculaire (en haut) et conduction par échange de protons (en bas). Figure extraite de l'article de Kreuer et al. [8]

- Conduction véhiculaire (Figure I.5, en haut) : les protons sont fixés sur une espèce qui se déplace à travers la membrane, les transportant ainsi d'un côté à l'autre de celle-ci. Dans le cas des membranes polymères telles que le Nafion, c'est l'eau qui joue le rôle de transporteur de protons en formant des clusters $(H_{2n+1}O-n)^+$ qui migrent à l'intérieur du matériau. Le principal inconvénient de ce type de conduction est que les transporteurs circulent. Une face de la membrane s'appauvrit donc en transporteurs alors que l'autre face s'enrichit. Il est alors nécessaire d'approvisionner un côté de la membrane en transporteurs et de les évacuer de l'autre côté.

- Conduction par échange de protons, ou mécanisme de Grotthus (Figure I.5, en bas) : les protons sont échangés entre groupements voisins via un réseau de liaisons hydrogène. Dans ce mécanisme, les transporteurs sont fixes. Le transport des protons est décrit en deux étapes : tout d’abord, le proton se fixe sur un transporteur, celui-ci effectue ensuite une rotation pour permettre au proton de se fixer sur le transporteur suivant. Le premier transporteur est alors en attente d’un nouveau proton. Ce type de conduction nécessite la présence d’un réseau continu de transporteurs fixes dans la membrane.

Dans la plupart des matériaux utilisés pour la conduction protonique, les deux mécanismes de conduction sont couplés : des protons sont échangés entre transporteurs qui diffusent à l’intérieur du matériau.

Dans la membrane de référence, le Nafion, la conduction des protons est principalement de type véhiculaire : l’eau est le transporteur principal. Les groupements acide sulfonique hydratés permettent de former des chemins hydrophiles dans lesquels l’eau pourra circuler. L’eau ne peut pas être utilisée seule comme transporteur de protons car, bien que son coefficient de diffusion soit élevé, elle contient une faible quantité de protons libres (10^{-7} mol/L dans des conditions normales de température et de pression). Il est donc nécessaire d’ajouter une espèce donneuse de protons (un acide) pour augmenter la conduction protonique de l’eau comme dans le Nafion. Les groupements sulfonates fournissent donc des protons en excès pour que la conduction protonique soit efficace. La présence d’eau est essentielle pour la formation et la conduction des protons dans le Nafion. Cela implique qu’un taux d’humidité élevé ($> 70\%$) est nécessaire pour l’utilisation de ces membranes.

D’autres transporteurs de protons peuvent être utilisés, ce sont généralement de petites molécules amphotères (c’est-à-dire à la fois base et acide) comme l’imidazole ou l’acide phosphorique [3]. Ces molécules, comme l’eau, ont un coefficient de diffusion élevé et peuvent échanger des protons entre elles. Ces espèces, à l’état liquide, contiennent suffisamment de protons libres pour avoir une conduction protonique intéressante (5.10^{-6} mol/L pour l’imidazole et 8.10^{-3} mol/L pour l’acide phosphorique). Elles peuvent être utilisées pour remplacer l’eau dans les membranes polymères [9]. Cela permet d’élargir les conditions d’utilisation des membranes mais les problèmes dus à la diffusion (électroosmose) et à l’accumulation à la cathode des transporteurs subsistent.

Une solution, pour limiter les problèmes dus à l’électroosmose, est d’utiliser des molécules contenant un groupement transporteur de protons et un groupement chimique qui joue le rôle d’espaceur souple [10]. Il sera alors possible de fixer le transporteur à l’intérieur de la membrane tout en lui laissant suffisamment de mobilité pour permettre l’échange de protons d’un transporteur au suivant. Les groupements généralement choisis sont des fonctions chimiques imidazole, phosphonate ou sulfonate [10]. Les groupements intéressants sont amphotères, ils sont à la fois donneurs (acide) et accepteurs (base) de protons (Figure I.6). L’espaceur utilisé est généralement une chaîne carbonée souple qui peut être associée à un groupement qui permettra de fixer le transporteur à l’intérieur de la membrane.

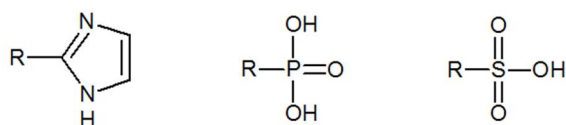


FIGURE I.6 – Structure de quelques groupements conducteurs protoniques : imidazole, phosphonate et sulfonate (*R* symbolise la position de l’espaceur)

Pour concevoir une membrane conductrice protonique, il faut donc un réseau continu (percolant) de transporteurs de protons suffisamment dense pour faciliter l'échange des protons d'un porteur au suivant. Le dopage éventuel du réseau en fonctions acides ou basiques permettra d'optimiser ses propriétés de conduction protonique.

Un tel réseau peut être obtenu dans des microémulsions, à condition d'utiliser des tensioactifs portant des fonctions conductrices de protons. En effet, les microémulsions sont obtenues par auto-assemblage d'eau, d'huile et de tensioactifs et peuvent avoir une structure bicontinue. Les principales caractéristiques des microémulsions sont décrites dans la partie suivante.

I.2 Tensioactifs et microémulsions

I.2.1 Tensioactifs

Les tensioactifs sont des espèces chimiques amphiphiles composées d'une partie hydrophile (tête polaire) et d'une partie hydrophobe. Ils sont classés en fonction de la nature de leur tête polaire (Figure I.7) :

- Les tensioactifs ioniques : cationique ou anionique – ils portent un contre-ion soluble dans l'eau et vont se dissocier dans ce milieu – ou zwitterionique – ils portent à la fois des charges positives et négatives et sont globalement neutres.
- Les tensioactifs non ioniques : ils ne portent pas de charge mais comportent des groupements fonctionnels polaires non chargés (alcool, ester, éther, amide) contenant des hétéroatomes comme l'azote ou l'oxygène.

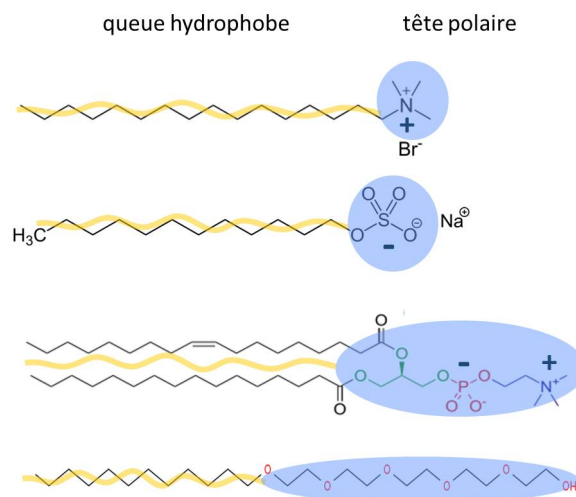


FIGURE I.7 – Schéma des différents types de tensioactifs. De haut en bas : tensioactif cationique (bromure de cétyltriméthylammonium, CTAB), anionique (dodécylsulfate de sodium, SDS), zwitterionique (lécithine) et non-ionique ($C_{12}E_5$)

Les tensioactifs, par leur caractère amphiphile, s'adsorbent spontanément aux interfaces diminuant ainsi la tension interfaciale du liquide. Au-delà d'une certaine concentration (appelée Concentration Micellaire Critique ou CMC), l'interface est saturée et les tensioactifs s'auto-organisent dans la solution pour former des structures qui satisfont leur caractère amphiphile. Les géométries de ces structures sont variées : sphères, cylindres, lamelles, en passant par des phases éponges ou cubiques. La Figure

I.8 montre les différentes structures observées dans des solutions de CTAB dans l'eau [11].

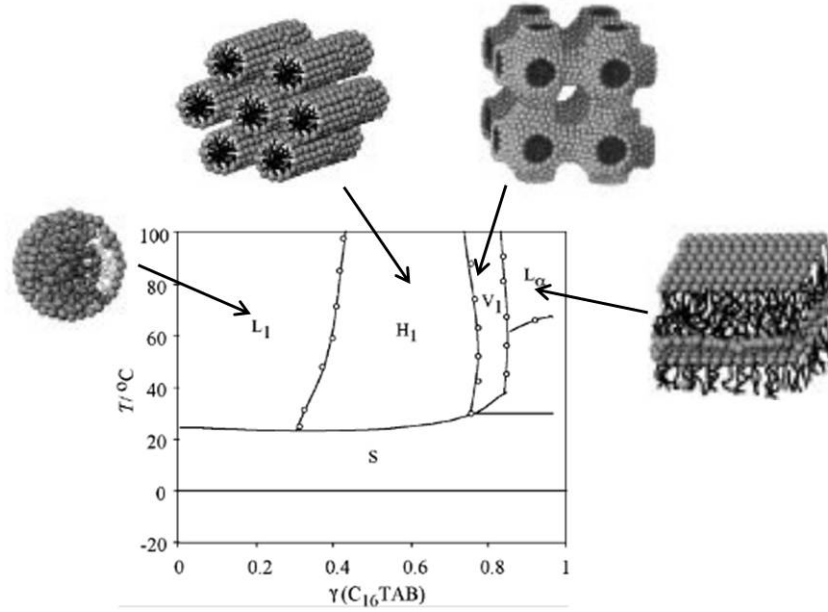


FIGURE I.8 – Diagramme de phase du système binaire CTAB/eau en fonction de la température et de la fraction de tensioactif (γ). L_1 : liquide isotrope, H_1 : phase hexagonale, V_1 : phase cubique, L_α : phase lamellaire, S : cristaux de tensioactifs. Figure adaptée de l'article de Varade et al. [11]

Le caractère amphiphile des tensioactifs leur permet également de se positionner à l'interface entre deux liquides immiscibles (comme l'eau et l'huile), abaissant ainsi la tension interfaciale. Si cette tension interfaciale est suffisamment abaissée, il se produit un phénomène d'émulsification spontanée : l'énergie interfaciale devient du même ordre de grandeur que l'énergie due à l'agitation thermique ; la création d'une grande quantité d'interface devient alors favorable. Le mélange d'eau, d'huile et de tensioactifs obtenu est thermodynamiquement stable, c'est une microémulsion.

I.2.2 Microémulsions

Les microémulsions ont été observées pour la première fois par Schulman [12] et Winsor [13] dans les années 1940. Le terme "micro emulsion" apparaît pour la première fois dans un article de Schulman en 1959 [14]. Le terme "microémulsion" est clairement défini en 1981 par Danielsson et Lindman [15]. Les microémulsions sont des systèmes composés d'eau, d'huile et de tensioactifs qui forment une solution liquide, optiquement isotrope et thermodynamiquement stable.

Généralités

Schulman et Winsor ont observé la formation de mélanges transparents et stables d'eau et d'huile à l'aide d'une grande quantité de tensioactifs (généralement plus de 10 % en masse du mélange) en présence d'alcool ou de sels. Un tensioactif seul permet rarement d'abaisser suffisamment la tension interfaciale pour former une microémulsion. Il est souvent nécessaire d'ajouter, en quantité comparable au tensioactif, un co-tensioactif qui est généralement un alcool [16]. Le co-tensioactif se partage entre l'interface et les phases aqueuse et organique du mélange, ce qui a pour effet de diminuer la tension interfaciale. En effet, en se solubilisant partiellement dans chacune des phases, il diminue les différences

de polarité entre celles-ci et donc diminue la tension interfaciale. De plus, en se positionnant à l'interface, le co-tensioactif permet d'augmenter la densité du film tensioactif et diminue encore la tension interfaciale.

Les mélanges d'eau, d'huile et de tensioactifs permettant de préparer des microémulsions peuvent présenter une, deux ou trois phases. Ces différents types de mélanges ont été classifiés par Winsor (Figure I.9) [13] :

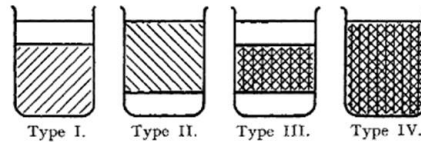


FIGURE I.9 – *Classification et description des différents types de microémulsions par Winsor. Les parties grisées symbolisent la phase contenant la majorité du tensioactif. La phase organique est moins dense que la phase aqueuse. Figure extraite de l'article de Winsor [13]*

- Les systèmes de type Winsor I (notée $\underline{2}$) sont biphasiques : la phase organique contient peu de tensioactif et la phase aqueuse contient la majorité du tensioactif ainsi qu'une petite quantité de solvant organique.
- Les systèmes de type Winsor II (notée $\bar{2}$) sont biphasiques : la phase aqueuse contient peu de tensioactif et la phase organique contient la majorité du tensioactif ainsi qu'une petite quantité de phase aqueuse.
- Les systèmes de type Winsor III (notée 3) sont triphasiques : les phases aqueuse et organique contiennent peu de tensioactif et la phase intermédiaire contient la majorité du tensioactif ainsi qu'une partie des phases aqueuse et organique.
- Les systèmes de type Winsor IV (notée 1) sont monophasiques : ce sont des mélanges homogènes des phases aqueuse et organique avec le tensioactif.

Le terme "microémulsion" peut être employé pour désigner l'ensemble des mélanges présentés dans la classification de Winsor ou pour désigner plus spécifiquement les mélanges monophasiques de type Winsor IV.

Diagrammes de phases des microémulsions

L'étude de ces mélanges commence généralement par la détermination du domaine d'existence des différents types de microémulsions présentés précédemment. Les travaux de Kahlweit et Strey ([17], [18]) ont permis de comprendre et de généraliser le diagramme de phases des microémulsions. Le moyen le plus complet de représenter ce diagramme de phases est sous forme d'une prisme à base triangulaire (Figure I.10) [19]. Chaque côté du triangle représente la fraction massique d'un des trois composants. Lorsqu'un co-tensioactif est utilisé, le rapport tensioactif/co-tensioactif est fixé pour former un "pseudo-composant" qui remplace le tensioactif seul dans le diagramme de phase. La hauteur du prisme représente la température. Chaque face rectangulaire du prisme correspond au diagramme binaire de deux des composants du mélange en fonction de la température.

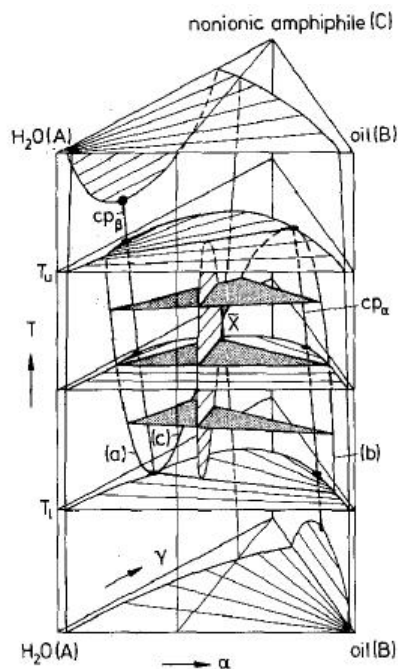


FIGURE I.10 – Représentation en forme de prisme du diagramme de phases du système ternaire eau/huile/tensioactif non ionique en fonction de la température. Figure extraite de l'article de Kahlweit et al. [19]

La représentation du diagramme de phases sous forme de prisme est difficile à construire et à lire, c'est pourquoi il est habituel d'en étudier des sections. Les diagrammes ternaires, sections horizontales du prisme, sont obtenus à température fixée (Figure I.11). Cette représentation permet d'étudier la structure du mélange en fonction de sa composition. Sur ces diagrammes, les lignes de démixtion permettent de connaître la composition de chaque phase des mélanges biphasiques. Les mélanges triphasiques se situent à l'intérieur d'un triangle (mis en évidence sur le diagramme ternaire 5 de la Figure I.11) dont les sommets représentent les compositions des différentes phases en équilibre.

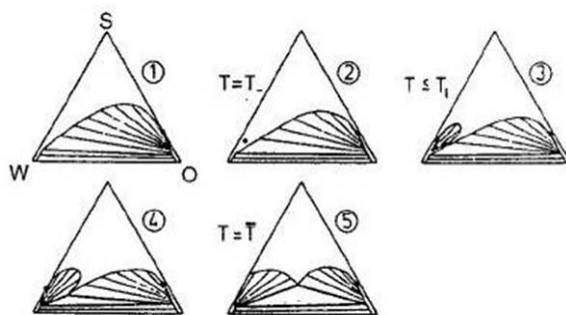


FIGURE I.11 – Diagrammes de phases de microémulsions à température fixée (coupe horizontale du prisme), une augmentation de température permet de passer d'un diagramme au suivant. Figure extraite de l'article de Bernheim-Grosswasser et al. [20]

Une section verticale du prisme, réalisée en fixant le rapport entre deux composants (généralement l'eau et l'huile), permet d'étudier l'influence de la température et de la quantité du troisième composant sur la structure du mélange. En particulier (Figure I.12), pour un rapport volumique d'eau et d'huile fixé et généralement égal à 1, il est possible d'obtenir un diagramme en forme de "poisson" dans lequel

toutes les morphologies de la microémulsion sont en général présentes.

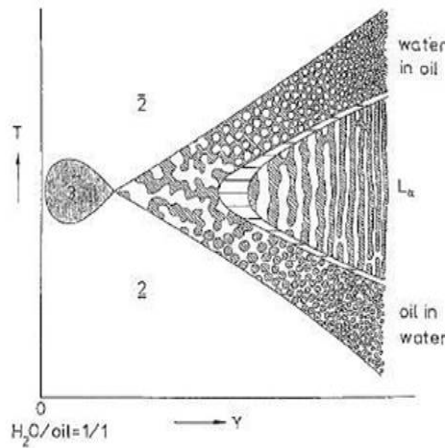


FIGURE I.12 – Diagramme de phases pseudo binaire d'un système ternaire eau/huile/tensioactif. Le rapport eau/huile est fixé et égal à 1 (coupe verticale du prisme). γ est la fraction massique de tensioactif. Les systèmes de types Winsor I (la phase aqueuse qui contient le tensioactif coexiste avec un excès d'huile) et Winsor II (la phase huile qui contient le tensioactif coexiste avec un excès d'eau) sont situés respectivement en-dessous et au-dessus du poisson. Les systèmes de type Winsor III sont situés dans la tête du poisson. Les systèmes de types Winsor IV sont situés à l'avant de la queue du poisson. Des mélanges biphasiques puis monophasiques anisotropes sont observés en augmentant la quantité de tensioactif dans le mélange. Figure extraite de l'article de Strey [21]

La structure interne des microémulsions varie avec la composition du système et la température. Elles ont des tailles caractéristiques de l'ordre de la dizaine de nanomètres, très inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible, ce qui explique que les microémulsions sont des milieux optiquement transparents.

Structure interne des microémulsions

Les différentes phases des microémulsions, en particulier les mélanges monophasiques de type Winsor IV, peuvent avoir des structures allant de gouttes d'huile dans l'eau jusqu'à des gouttes d'eau dans l'huile en passant par des structures lamellaires ou bicontinues. Ces dernières sont constituées de réseaux continus d'eau et d'huile séparés par une monocouche de tensioactifs. Elles sont particulièrement intéressantes car elles ont une grande surface spécifique et contiennent des quantités équivalentes d'eau et d'huile. Ce type de structure se retrouve dans la phase intermédiaire des mélanges triphasiques (Winsor III) et, dans certains cas, dans les mélanges monophasiques (Winsor IV).

De nombreuses techniques permettent de déterminer la structure des microémulsions. Compte tenu des faibles tailles caractéristiques, il est difficile de déterminer cette structure par des méthodes directes comme la microscopie optique. La microscopie électronique en cryo-fracture (Figure I.13) a permis d'observer des structures de microémulsions bicontinues [22]. Cette technique permet de voir des structures de l'ordre de la dizaine de nanomètres mais nécessite une préparation particulière des échantillons qui doivent être sous forme solide pour être étudiés. L'étape de congélation est susceptible de modifier la structure du milieu. L'ajout d'un cryoprotecteur comme le glycérol est souvent nécessaire pour éviter la cristallisation de l'eau.

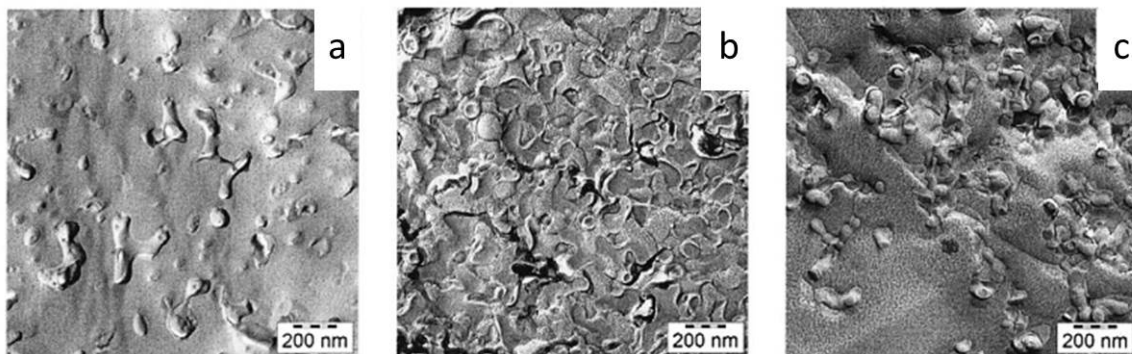


FIGURE I.13 – Images de microscopie électronique en cryo-fracture de microémulsions : a. gouttes d’huile dans l’eau, b. mélange bicontinu, c. gouttes d’eau dans l’huile. Figures extraites de l’article de Burauer et al. [22]

La diffusion de rayonnement (rayons X ou neutrons) aux petits angles [23] est une méthode souvent utilisée pour caractériser la structure des microémulsions. Cette technique, qui ne nécessite pas d’étape de préparation particulière de l’échantillon, permet de mettre en évidence des tailles caractéristiques jusqu’au nanomètre. La diffusion de rayonnement aux petits angles est une méthode indirecte de caractérisation des microémulsions car elle ne donne pas une image de la structure mais une courbe de diffusion caractéristique de celle-ci. Des généralités sur la diffusion de rayonnement aux petits angles sont présentées dans l’Annexe B, page 125. La courbe obtenue donne la structure du mélange avec une statistique meilleure que les images obtenues par microscopie électronique. En effet, la diffusion de rayonnement sonde un volume de solution de quelques millimètres cubes alors que la microscopie électronique sonde une surface de quelques micromètres carrés. La Figure I.14 représente les courbes typiques obtenues, par diffusion de neutrons aux petits angles, pour des microémulsions eau dans huile, huile dans eau et bicontinue. Les courbes des mélanges eau dans huile ou huile dans eau sont caractérisées par un plateau puis une décroissance avec des oscillations qui permettent de déterminer la taille moyenne des gouttes. Les courbes des mélanges bicontinus comportent une bosse large dont la position et la largeur permettent de déterminer les tailles caractéristiques du mélanges : largeur et longueur de persistance des canaux d’eau et d’huile.

Il est parfois compliqué de déterminer si l’échantillon a une structure bicontinue ou non [24]. En effet, la présence de gouttes avec une grande dispersité de taille dans un mélange de type gouttes d’eau dans l’huile ou goutte d’huile dans l’eau atténue les oscillations sur le diagramme de diffusion. De plus, une bosse large peut apparaître sur le diagramme de diffusion de mélanges non bicontinus à cause d’interactions entre les gouttes.

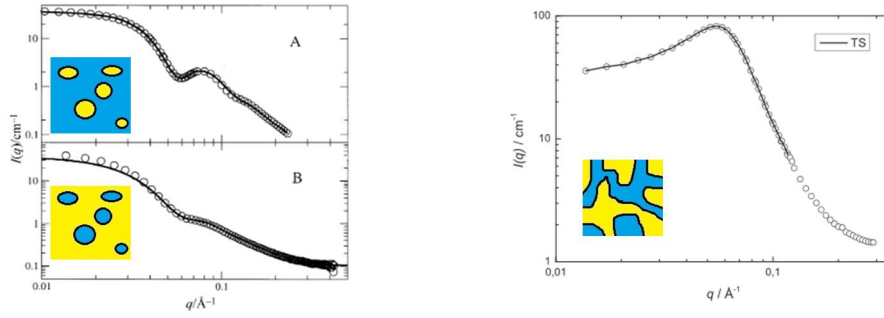


FIGURE I.14 – Diagrammes de diffusion de neutrons aux petits angles (courbes) de différentes structures observées dans les microémulsions (schémas). A gauche : courbes obtenues pour des microémulsions huile dans eau (A) et eau dans huile (B). Figure extraite de l'article de Hellweg et al. [25]. A droite : courbe obtenue pour une microémulsion bicontinue. Figure extraite de l'article de Schulreich et al. [26]

Les techniques présentées précédemment permettent d'avoir des informations sur la structure d'un échantillon dans le diagramme de phases. D'autres techniques comme les mesures de conductivité, de viscosité ou la détermination de coefficients de diffusion par RMN [27] nécessitent d'étudier plusieurs échantillons, de composition proche, en faisant varier un paramètre (température, quantité d'un des composants, salinité de la phase aqueuse...). La variation des grandeurs mesurées en fonction de l'échantillon permet d'avoir des informations supplémentaires sur la structure.

La Figure I.15 montre l'évolution des coefficients de diffusion des différentes espèces en fonction de la salinité de la phase aqueuse. Cette courbe met en évidence le passage d'un mélange de type Winsor I à un mélange de type Winsor II en passant par un mélange Winsor III. En effet, pour une salinité faible, le coefficient de diffusion de l'eau est élevé et celui de l'huile (toluène) est faible, ce qui est caractéristique d'une structure de gouttes d'huile dans l'eau. Pour une forte salinité, ces coefficients de diffusion sont inversés, la structure est alors de type gouttes d'eau dans l'huile. Pour des valeurs de salinité intermédiaires (entre les deux traits verticaux), les coefficients de diffusion de l'huile et de l'eau sont proches et le coefficient de diffusion du tensioactif (SDS) est maximal, ce qui est caractéristique de la structure bicontinue de la phase intermédiaire des systèmes Winsor III. Le coefficient de diffusion du co-tensioactif (butanol), varie peu avec la composition, cela montre qu'il se partage entre les phases aqueuse, organique, et le film de tensioactif.

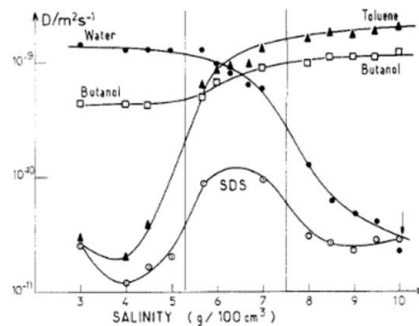


FIGURE I.15 – Variation des coefficients de diffusion des différents composants d'une microémulsion en fonction de la salinité de la phase aqueuse. Transition Winsor I - Winsor III - Winsor II. Figure extraite de l'article de Guering et Lindman [28]

Il est souvent nécessaire de coupler plusieurs techniques pour obtenir suffisamment d'informations afin de déterminer la structure de la microémulsion, ainsi que l'influence de différents paramètres sur celle-ci. Kaur et al. [29] utilisent des techniques de diffusion de neutrons aux petits angles, diffusion de lumière, électrochimie et même rhéologie pour caractériser leurs microémulsions. Strey et al. [21] étudient la structure des microémulsions par cryo-microscopie électronique, diffusion de neutrons aux petits angles, mesures de conductivité électrique et de tension de surface.

Microémulsions non aqueuses

Les microémulsions sont généralement préparées en utilisant de l'eau comme phase polaire. Il est possible de la remplacer par un autre solvant polaire qui a des caractéristiques (constante diélectrique, moment dipolaire, tension de surface...) proches de celles de l'eau. Les solvants polaires généralement utilisés pour remplacer l'eau sont le glycérol, le formamide ou des liquides ioniques. Correa et al. [30] ont écrit une revue détaillée des solvants polaires non-aqueux dans des systèmes de type micelles inverses (gouttes de solvant polaire dans l'huile).

Le comportement de ces microémulsions non aqueuses est très semblable à celui des microémulsions préparées avec de l'eau [31]. La Figure I.16 permet de comparer les diagrammes de phases d'une microémulsion aqueuse et d'une autre dont la phase polaire est du formamide. La phase apolaire, octane, est la même pour les deux systèmes. Les tensioactifs (C_iE_j , leur structure est représentée sur la Figure I.7 page 15, en bas) sont de la même famille mais il est nécessaire d'utiliser un tensioactif plus grand pour le système non aqueux car le formamide est moins polaire que l'eau. Les diagrammes de phase des microémulsions aqueuse et non aqueuse sont très semblables, à une translation en température près. Il est parfois nécessaire d'utiliser une plus grande quantité de tensioactif dans les systèmes non aqueux que dans les systèmes aqueux.

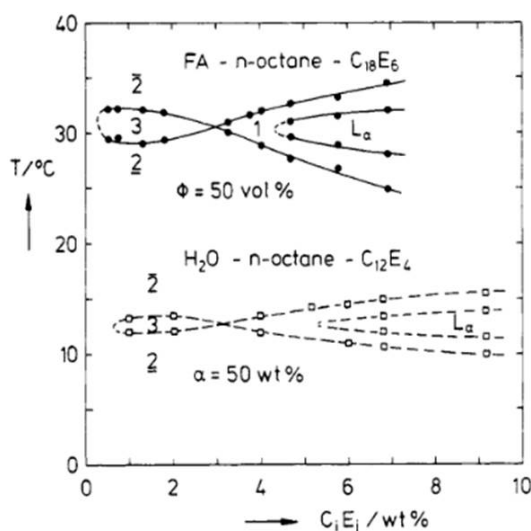


FIGURE I.16 – Comparaison des diagrammes de phases de microémulsions aqueuses et non aqueuses. Le diagramme en pointillés correspond à la microémulsion eau/n-octane/ $C_{12}E_4$. Le diagramme en trait plein correspond à la microémulsion non aqueuse formamide/n-octane/ $C_{18}E_6$. Figure extraite de l'article de Schubert et al. [31]

Les liquides ioniques sont des sels (association d'anions et de cations) dont la température de fusion est inférieure à 100°C. En choisissant convenablement les anions et les cations, il est possible de préparer

des liquides ioniques avec des propriétés très variées : plus ou moins polaires, hydrophiles (protiques ou aprotiques), hydrophobes, ou même amphiphiles. Cela les rend très intéressants pour de nombreuses applications. L'article de Greaves et Drummond [32] présente l'auto-assemblage de tensioactifs dans des liquides ioniques. En particulier, une partie traite de la formulation de microémulsions avec des liquides ioniques comme phase polaire (Figure I.17).

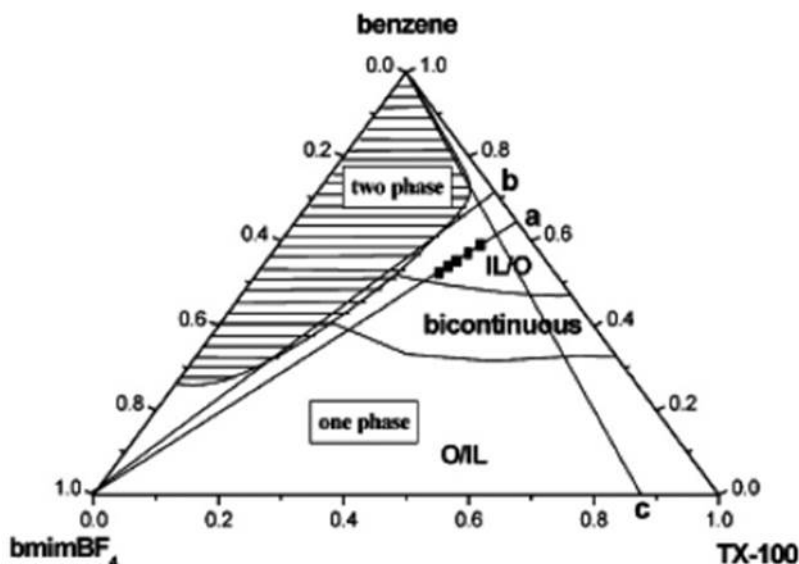


FIGURE I.17 – Diagramme de phase d'une microémulsion non aqueuse utilisant un liquide ionique (IL, $bmimBF_4$) comme phase polaire. Figure extraite de l'article de Greaves et Drummond [32]

La grande variété des liquides ioniques permet d'imaginer de préparer une microémulsion dont les phases polaire et apolaire sont des liquides ioniques, ou même une microémulsion contenant uniquement des liquides ioniques comme phase polaire, phase apolaire et tensioactif [33].

Les microémulsions permettent de former une phase homogène liquide et nanostructurée contenant de l'eau et de l'huile. La variété du choix des différents composants (phase polaire, apolaire et tensioactifs) rend les microémulsions intéressantes pour de nombreuses applications telles que la récupération du pétrole [34], les cosmétiques ou la synthèse organique [35]. La maîtrise de leur nanostructure permet également de s'en servir pour la synthèse de nano-objets [36]. Ces études exploitent l'auto-assemblage qui permet de former des structures variées à l'équilibre thermodynamique. Un inconvénient de travailler avec des mélanges à l'équilibre thermodynamique est qu'un changement d'environnement (pression, température, composition) peut modifier fortement la structure des microémulsions.

Figurer la structure des microémulsions permettrait d'obtenir un matériau nanostructuré, solide dont la structure ne dépend pas de l'environnement. Ces matériaux, qui auraient la même structure que les microémulsions liquides tout en étant solides, pourraient être intéressants pour nombreuses applications. Ils pourraient être utilisés pour la conception de membranes conductrices de protons, de nouveaux catalyseurs, de matériaux pour l'optique non linéaire ou dans la conception de nouveaux vecteurs pour les médicaments.

I.3 Des microémulsions aux matériaux nanostructurés

De nombreux travaux portent sur la préparation de matériaux solides à partir de liquides nanostructurés tels que les microémulsions [37]. Les structures bicontinues sont particulièrement intéressantes. En effet, elles permettent d'obtenir des matériaux qui combinent les propriétés, généralement incompatibles des différentes phases. Par exemple, il est possible d'obtenir des matériaux combinant des propriétés à la fois des solides (tenue mécanique) et des liquides (diffusion des molécules) [38], ou combinant des propriétés de polyélectrolytes (conduction des ions) avec celles d'un polymère hydrophobe pour limiter le gonflement du matériau [39].

Une difficulté essentielle liée à la formation d'un matériau solide à partir d'une microémulsion est qu'elle nécessite généralement un changement de composition d'au moins une des phases (polymérisation ou gélification), et/ou un changement de température du milieu (passage sous la température de fusion ou de transition vitreuse d'un des composés). Ces deux voies impliquent un déplacement dans le diagramme de phase qui peut s'accompagner d'un changement de structure du milieu.

Dans cette partie, nous ne nous intéresserons qu'aux matériaux formés à partir de microémulsions bicontinues. La polymérisation en microémulsion bicontinue ne permet généralement pas de conserver la structure du mélange de départ. La polymérisation est une réaction irréversible, il n'est donc pas possible de revenir à la microémulsion bicontinue de départ, contrairement à d'autres techniques, comme la gélification ou la solidification qui sont réversibles.

I.3.1 Solidification irréversible de microémulsions par polymérisation

La polymérisation est une réaction chimique qui permet de former des matériaux en associant chimiquement de petites molécules (appelées monomères). Ces petites molécules sont généralement à l'état liquide à température ambiante. Il est donc possible d'utiliser directement les monomères, ou une solution les contenant, comme phase polaire ou apolaire de la microémulsion de départ.

La polymérisation en microémulsions bicontinues peut se faire en polymérisant l'une ou l'autre des phases de la microémulsion, ou même les deux. Le Tableau I.2 présente différents articles sur la polymérisation dans des microémulsions bicontinues.

Référence	Phase polymérisée Polymère utilisé	Structure du matériau	Taille caractéristique finale
[40]	aqueuse P(Am-co-Ac)	particules	25-60 nm
[41]	aqueuse PAm	poreux	μm
[41]	aqueuse PAm	particules	μm
[42]	organique PS	particules	10-15 nm
[43]	organique PS	poreux	0.1-2 μm
[44]	aqueuse et organique PMMA et PAA	poreux	μm
[45]	aqueuse et organique PDMS et PA	Réseau Interpénétré de Polymères	2 μm
[39]	aqueuse et organique PAMPS et PHMA	Réseau Interpénétré de Polymères	

TABLE I.2 – Polymérisation en microémulsions bicontinues et caractéristiques des matériaux obtenus. *P(Am-co-Ac)* : poly(acrylamide-co-acrylate). *PAm* : polyacrylamide. *PS* : polystyrène. *PMMA* : polyméthacrylate de méthyle. *PAA* : polyacide acrylique. *PDMS* : polydiméthylsiloxane. *PA* : polyacrylate. *PAMPS* : poly(acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique). *PHME* : poly(hexyl methacrylate).

Ces articles commencent par l'étude du diagramme de phases avant polymérisation, pour déterminer le domaine d'existence de microémulsions bicontinues qui seront ensuite polymérisées. Les microémulsions bicontinues sont généralement déterminées par des mesures de conductivité ou de coefficient de diffusion sur une ligne de dilution mais la structure des microémulsions est rarement étudiée par des techniques permettant de déterminer leurs tailles caractéristiques comme la microscopie électronique ou la diffusion de rayonnement aux petits angles. Deux types de matériaux sont obtenus après polymérisation : des particules et des matériaux poreux.

Lorsqu'il y a formation de particules (Figure I.18), la structure de la microémulsion bicontinue de départ n'est pas conservée. Néanmoins, leur taille caractéristique est parfois proche des tailles caractéristiques observées dans les microémulsions (0,1 à 100 nm). La polymérisation en microémulsion bicontinue permet donc, dans ces cas, d'obtenir des particules avec des tailles bien définies [42].

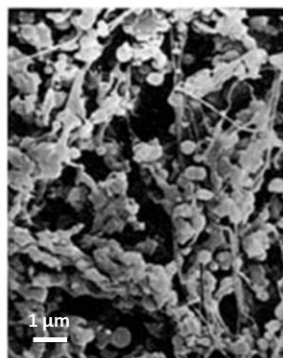


FIGURE I.18 – Image par microscopie électronique à balayage de particules de polymères obtenues après polymérisation en microémulsion bicontinue. Figure extraite de l'article de Vaskova et al. [41]

Les matériaux poreux (Figure I.19) ont une structure semblable à la structure bicontinue des mélanges de départ. Les tailles caractéristiques, de l'ordre du micromètre, obtenues pour ces matériaux sont très supérieures aux tailles caractéristiques des microémulsions de départ. Bien que les tailles caractéristiques des microémulsions de départ soient rarement données dans les articles, elles sont certainement entre 1 nm et 100 nm, qui sont les tailles habituellement observées dans la microémulsions. Le changement des tailles caractéristiques entre les mélanges avant et après polymérisation indique une restructuration du mélange pendant la réaction.

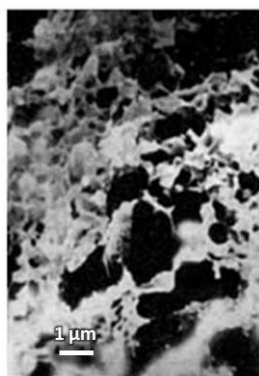


FIGURE I.19 – Image par microscopie électronique à balayage d'un matériau poreux obtenu après polymérisation en microémulsion bicontinue. Figure extraite de l'article de Vaskova et al. [41]

Dans les exemples présentés précédemment, les auteurs ont préparé des microémulsions en remplaçant uniquement l'une ou l'autre des phases par un liquide polymérisable. Les matériaux obtenus n'ont pas conservé la structure du mélange de départ, ce qui indique que la microémulsion de départ a été déstabilisée, selon un mécanisme inconnu, pendant l'étape de polymérisation. Ces problèmes sont principalement dus à deux caractéristiques des microémulsions [46] :

- le film de tensioactifs qui sépare les deux phases n'est pas suffisamment rigide pour préserver la structure pendant la polymérisation
- les changements de structure des microémulsions sont beaucoup plus rapides (μs) que la polymérisation (ms)

Une solution proposée pour résoudre ces problèmes est l'utilisation de tensioactifs polymérisables pour rigidifier le film tensioactif pendant la polymérisation. Une autre solution consiste à d'augmenter

la viscosité du mélange, pour le figer et ralentir les changements de structure, avant de polymériser.

En utilisant des tensioactifs polymérisables, il est possible d'obtenir des matériaux conservant la structure de la microémulsion de départ (Figure I.20). En effet, le tensioactif est alors co-polymérisé avec une des deux phases, ce qui augmente la rigidité du film [47]. Cette méthode est efficace pour obtenir des structures bicontinues après polymérisation mais les tensioactifs utilisés (ammonium quaternaire avec une fonction polymérisable, généralement un alcène, dans la partie hydrophobe) ne sont pas commerciaux, il est nécessaire de les synthétiser.

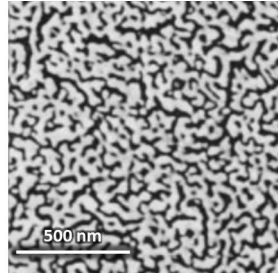


FIGURE I.20 – Image par microscopie électronique à balayage d'un matériau poreux obtenu après polymérisation en microémulsion bicontinue préparée avec un tensioactif polymérisable. Figure extraite de l'article de Chew et al. [47]

Une autre solution, pour synthétiser des matériaux polymères ayant une structure bicontinue à partir d'une microémulsion bicontinue, consiste à augmenter suffisamment la viscosité du mélange pour figer la structure de la microémulsion avant de polymériser. L'idée est alors de ralentir suffisamment les changements de structure dans la microémulsion pour qu'elle ne soit pas modifiée pendant la polymérisation. Pour cela, plusieurs étapes sont nécessaires :

- préparer une microémulsion bicontinue
- figer une des deux phases dans cette structure
- polymériser la seconde phase
- extraire la phase qui a été figée précédemment

L'équipe de Gao [48] a réussi à conserver la structure bicontinue d'une microémulsion préparée en déshydratant une microémulsion dont la phase polaire était une solution concentrée de sucres (sucrose et tréhalose) à 70%, 75% ou 80% en masse dans l'eau (Figure I.21). La phase polaire, après déshydratation devient vitreuse, ce qui permet de figer la structure de la microémulsion. La polymérisation se fait ensuite dans la phase apolaire. Un simple lavage à l'eau permet de dissoudre les sucres et d'extraire la phase polaire vitreuse pour former un matériau transparent et souple, avec la structure de la microémulsion de départ.

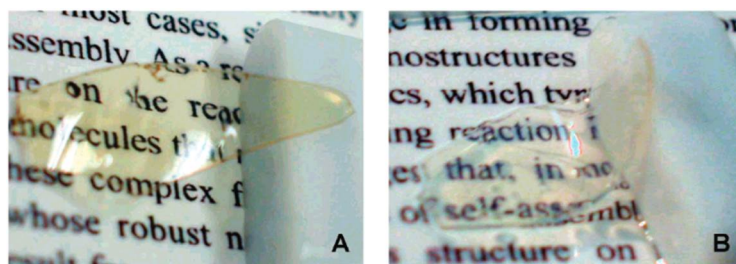


FIGURE I.21 – A. Matériau obtenu après polymérisation d'une microémulsion préparée avec un mélange de sucres comme phase polaire B. Le même matériau après extraction des sucres. Figure extraite de l'article de Gao et al. [48]

Le matériau intermédiaire, obtenu après déshydratation de la microémulsion de départ est solide et conserve la structure du mélange de départ. Il est possible d'obtenir des matériaux solides, avec une structure bicontinue sans passer par une étape de polymérisation. Pour cela, il suffit de figer la structure du mélange de départ.

I.3.2 Solidification réversible de microémulsion par gélification ou refroidissement

Plusieurs groupes ont travaillé sur les moyens de figer la structure de microémulsions en utilisant une phase vitreuse ou en gélifiant une des deux phases.

Les travaux de Stubenrauch sur la préparation de microémulsions gélifiées présentent de manière très détaillée l'influence de l'ajout d'un gélateur (acide 12-hydroxyoctadecanoïque, 12-HOA) et de la gélification sur le diagramme de phase [49], la structure [50] et la rhéologie [51] d'une microémulsion. Ces travaux portent principalement sur la gélification de microémulsions monophasiques bicontinues. Il est possible de préparer des microémulsions contenant un gélateur dans la phase organique. En variant la quantité de gélateur, les auteurs ont pu obtenir un système pour lequel la transition sol-gel se situe à l'intérieur du domaine d'existence de microémulsions bicontinues. De cette façon, il est possible d'obtenir un gel dont la nanostructure est identique à celle de la microémulsion liquide de départ.

Les travaux de Kawano [52], présentent la formations de gels à partir de microémulsions triphasiques (Winsor III). L'utilisation de gélifiant dans chaque phase continue (acide 12-hydroxystéarique, 12-HS, dans la phase organique et acrylamides, AAM, dans la phase aqueuse) permet de gélifier sélectivement la phase aqueuse, la phase apolaire ou les deux phases en même temps (Figure I.22). Dans les trois cas, la phase médiane de la microémulsion, qui est formée d'un réseau bicontinu de phase polaire et apolaire, est gélifiée et sa structure ne semble pas changer lors de la gélification. La structure des gels n'a pas été étudiée avant gélification. Des images de microscopie confocale et microscopie électronique sur les gels obtenus montrent des structures de taille inférieure au μm qui sont compatibles avec les tailles des domaines dans les microémulsions liquides. Les tailles caractéristiques des matériaux obtenus dépendent de la vitesse de refroidissement : les tailles obtenues après un refroidissement "rapide" ($9^\circ\text{C}/\text{min}$, $< 1 \mu\text{m}$) sont plus petites que celles obtenues après un refroidissement "lent" ($0,3^\circ\text{C}/\text{min}$, environ $1 \mu\text{m}$).

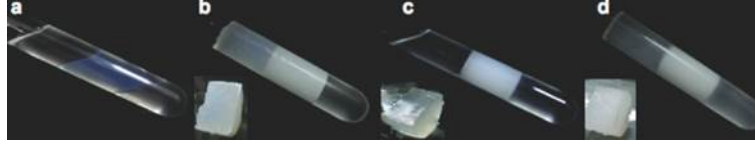


FIGURE I.22 – La phase aqueuse (b), la phase apolaire (c) ou les deux phases continues (d) de la microémulsion de départ (a) sont gélifiées. Figure extraite de l'article de Kawano et al. [52]

Le groupe de Gao a préparé des microémulsions dont la phase polaire, mélange équimolaire de sucrose et de tréhalose anhydre, est solide (vitreux) à température ambiante [53]. Les microémulsions sont préparées au-dessus de la température de transition vitreuse de cette phase ($T_g = 60^\circ\text{C}$) puis refroidies pour passer en-dessous de cette température. Le matériau ainsi obtenu est solide et contient presque 50% de liquide. Il a donc les caractéristiques mécaniques d'un solide ainsi que les caractéristiques de diffusion des espèces d'un liquide [38].



FIGURE I.23 – La microémulsion liquide ($T = 92^\circ\text{C}$, à gauche) est refroidie à température ambiante pour former un matériau solide (à droite). Figures extraites de l'article de Dave et al. [38]

Les matériaux solides obtenus ont été étudiés par diffusion de neutrons aux petits angles (Figure I.24). Les courbes obtenues correspondent bien à des microémulsions bicontinues dont la taille des canaux d'eau et d'huile sont de l'ordre de 25 nm et la longueur de corrélation de l'ordre de 10 nm.

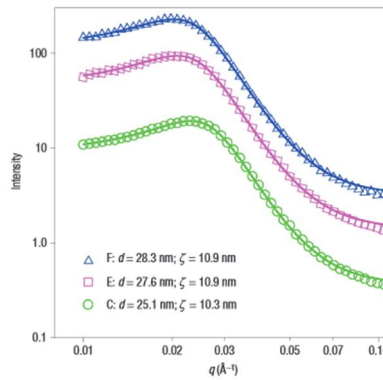


FIGURE I.24 – Diagrammes de diffusion de neutrons aux petits angles de solides obtenus par solidification de microémulsions. L'allure de la courbe et les tailles caractéristiques correspondent aux microémulsions de départ. Figure extraite de l'article de Dave et al. [38]

La gélification, comme la solidification sont des transitions réversibles, contrairement à la polymérisation. Il est donc possible, à partir des matériaux formés avec ces dernières techniques de revenir à

la microémulsion liquide de départ. Les matériaux ainsi préparés pourraient donc être régénérés après utilisation pour être réutilisés.

Dans les articles présentant des matériaux obtenus à partir de microémulsions bicontinues, les auteurs mentionnent rarement les applications possibles de leurs matériaux. Les matériaux poreux pourraient être utilisés pour des applications de filtration ou d'ultrafiltration. La grande surface spécifique des matériaux obtenus devrait permettre leur utilisation dans les domaines de la catalyse ou de la libération contrôlée d'un médicament qui aurait été inséré dans le matériau au moment de sa formation.

S. Bourcier et al. [39] présentent les Réseaux Interpénétrés de Polymères qu'ils ont synthétisés en polymérisant les phases aqueuse et organique de microémulsions comme de nouvelles membranes conductrices de protons. En effet, la phase polaire – acide poly-(2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique), PAMPS – a des propriétés intéressantes de conduction protonique grâce aux groupements acide sulfonique. Les matériaux obtenus ont des conductivités protoniques de l'ordre de 10^{-3} S/cm, et le matériau préparé à partir de la microémulsion bicontinue conserve une bonne tenue mécanique en présence d'eau bien que son taux de gonflement soit élevé (911 % en masse) [54]. Les propriétés mécaniques de la membrane sont conservées en présence d'eau grâce au réseau formé par la phase apolaire polymérisée à l'intérieur du matériau qui ne gonfle pas en présence d'eau. L'étude des matériaux avant et après polymérisation par microscopie confocale ne montre pas de changement significatif de leur structure dû à la polymérisation. Les microémulsions ayant généralement des tailles caractéristiques inférieures au micromètre, leur structure est difficilement observable par des techniques optiques. L'Annexe D, page 141, présente l'étude par SAXS, réalisée au laboratoire (LIONS, CEA Saclay), de l'influence de la polymérisation sur des microémulsions préparées par S. Bourcier.

I.4 Enjeux de la thèse

La préparation de nouvelles membranes conductrices protoniques est à la fois un enjeu technologique et économique. La conduction des protons par un mécanisme de type Grotthus, où les protons sont échangés entre des transporteurs fixes permet de limiter les problèmes dus à la diffusion des transporteurs à travers la membrane lors de son fonctionnement. Pour que ce type de conduction soit efficace, il est nécessaire d'avoir un réseau continu de transporteurs de protons à l'intérieur de la membrane. Nous proposons de préparer un réseau continu de transporteurs de protons sous forme d'une microémulsion bicontinue dans laquelle les transporteurs de protons sont utilisés comme tensioactif et co-tensioactif. Les matériaux ainsi préparés devraient avoir des propriétés intéressantes de conduction protonique indépendantes de la présence d'eau.

Un des principaux inconvénients des membranes conductrices de protons actuellement utilisées est leur sensibilité à l'eau. En effet, leurs propriétés de conduction protonique sont très sensibles au taux d'humidité et leur gonflement, en présence d'eau, peut nuire à la tenue mécanique de l'assemblage formant les piles à combustible. Les microémulsions solidifiées ne devraient pas être sensibles au taux d'humidité et constituent ainsi une alternative intéressante aux polymères dans la conception de membranes conductrices de protons. De plus, la préparation des microémulsions est plus simple et généralement moins coûteuse que celle des polymères.

Les microémulsions sont des liquides qu'il sera nécessaire de solidifier pour en faire un matériau

conducteur de protons. La solidification des microémulsions correspond au passage d'un équilibre thermodynamique (microémulsion liquide) à un état hors d'équilibre (microémulsion solidifiée). La conservation de la nanostructure de la microémulsion de départ dans un matériau solide est, encore aujourd'hui, un défi [46]. En effet, la structure des microémulsion est à l'équilibre thermodynamique, elle est donc influencée par tout changement de température ou de composition qui semble incontournable pour obtenir un solide à partir d'un liquide.

Cette thèse présente l'étude de microémulsions préparées avec des tensioactifs conducteurs protoniques. Une attention particulière est portée sur l'étude du comportement thermique et de la transition liquide-solide des échantillons. Le matériau obtenu devrait pouvoir être utilisé comme membrane conductrice de protons dans la conception de piles à combustible utilisables à température ambiante.

Chapitre II

Microémulsions contenant un acide gras

Le premier système étudié pour former des microémulsions solidifiées ayant des propriétés de conduction protonique est composé d'un acide gras (Acide Myristique, MA), d'un tensioactif cationique (Bromure de CétyleTriméthylAmmonium, CTAB) et d'eau. Le choix de ces composés, en particulier l'utilisation d'un acide gras, est justifié dans la première partie de ce chapitre. La deuxième partie est consacrée à la recherche du domaine d'existence de microémulsions dans le diagramme de phase du système à haute température. L'étude de la structure, de la composition du film tensioactif, et du comportement en température de ces microémulsions est détaillée dans la troisième partie. Une attention particulière est portée sur la solidification des mélanges. La dernière partie de ce chapitre présente l'étude d'échantillons anisotropes à haute température, et la comparaison de leur comportement avec celui des microémulsions étudiées dans la partie précédente.

II.1 Choix du système

Les tensioactifs choisis pour ce premier système sont des acides gras. Bien que ce ne soient pas des espèces habituellement utilisées pour leurs propriétés de transport protonique, une analyse de la littérature indique que la mise en forme de ces tensioactifs dans des microémulsions devrait permettre d'obtenir des valeurs intéressantes de conductivité protonique. En effet, la grande surface spécifique des microémulsions bicontinues devrait faciliter le transport des protons le long du film tensioactif à l'intérieur du matériau.

II.1.1 Acides gras et conduction protonique

Les acides gras sont des acides carboxyliques à longue chaîne carbonée (Figure II.1). La fonction acide carboxylique étant hydrophile et la chaîne carbonée hydrophobe, les acides gras sont des molécules amphiphiles. Le pK_a de la fonction acide carboxylique est de l'ordre de 5, les acides gras sont donc partiellement déprotonés en solution aqueuse. Lorsque les acides gras sont comprimés, pour former des micelles ou d'autres mésophases, certaines molécules se reprotonent pour soulager le stress électrostatique. Le pK_a des acides gras peut alors atteindre des valeurs proches de 8 à cause de l'effet de régulation de charge [55].

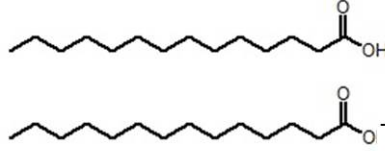


FIGURE II.1 – Structure d'un acide gras : acide myristique protoné (en haut) et déprotoné (en bas)

La conductivité protonique (à 2 dimensions) de monocouches d'acides gras a été mesurée sur des couches de Langmuir à l'interface eau/air [56]. Dans ces expériences, les tensioactifs sont introduits à la surface de l'eau (par une solution de chloroforme) entre deux barrières qui, en se déplaçant, compriment la monocouche de tensioactifs. L'aire par molécule est ainsi diminuée. Différents paramètres peuvent être mesurés pendant la compression comme la pression de surface ou la conductance de la monocouche. La courbe obtenue pour l'acide palmitique (Figure II.2) met en évidence un maximum de la conductance de la monocouche pour une aire par molécule d'environ 25 Å². Cette valeur est supérieure à l'aire minimale de la tête polaire (environ 20 Å²). Cette différence a été attribuée à la présence de molécules d'eau à proximité des groupements acides qui facilitent l'échange des protons [57].

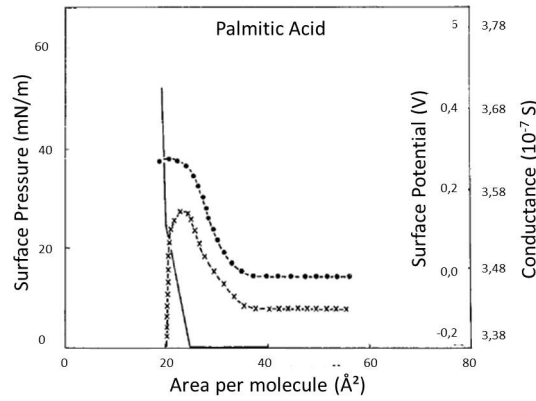


FIGURE II.2 – Pression de surface (—), potentiel de surface (●—●) et conductance (×—×) d'un film de Langmuir d'acide palmitique en fonction de l'aire par molécule. Figure extraite de l'article de Morgan et al. [56]

Les valeurs de conductivité protonique obtenues dans les expériences précédentes sont mesurées à deux dimensions. La conductance σ_{2D} est calculée à partir de la mesure de la résistance R de la monocouche mesurée entre deux électrodes de longueur l séparées d'une distance e : $\sigma_{2D} = \frac{1}{R} \cdot \frac{e}{l}$ (Figure II.3, à gauche). Ces données antérieures nous permettent d'estimer la conductivité protonique maximale d'un matériau idéal, formé d'un empilement parfait, perpendiculaire aux électrodes, de monocouches d'acides gras espacées de la taille de leur partie hydrophobe (environ 25 Å). La conductivité σ_{3D} est alors définie à partir de la résistance R de la partie du matériau située entre les électrodes de surface S séparées d'une distance t : $\sigma_{3D} = \frac{1}{R} \cdot \frac{t}{S}$ (Figure II.3, à droite).

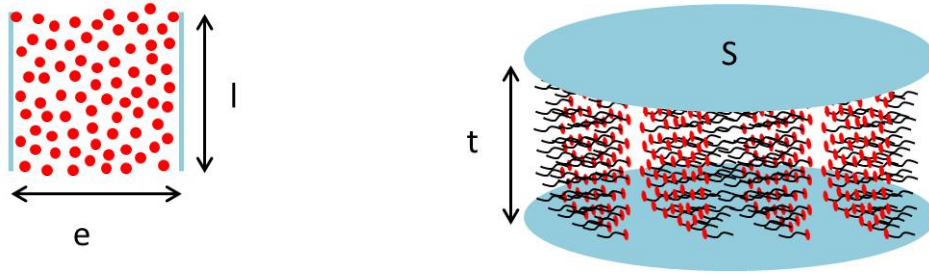


FIGURE II.3 – Schémas des mesures de conductivité en 2 dimensions (à gauche, les électrodes de longueur l sont séparées de la distance e) et 3 dimensions (à droite, les électrodes de surface S sont séparées de la distance t).

L'Equation II.1 permet de calculer la valeur optimale de conductivité protonique du matériau idéal décrit précédemment :

$$\sigma_{3D} = \frac{1}{2d} \cdot \sigma_{2D} \quad (\text{II.1})$$

où

- σ_{3D} et σ_{2D} sont respectivement les conductivités protoniques à 3 et 2 dimensions, en S/cm et en S.
- $2d$ est la distance entre deux bicouches, exprimée en cm pour obtenir σ_{3D} en S/cm.

L'équation II.1 donne une conduction protonique optimale de l'ordre de 0,7 S/cm pour le matériau idéal décrit précédemment (en prenant $\sigma_{2D} = 3,5 \cdot 10^{-7}$ S). Cette valeur optimale est du même ordre de grandeur que la conductivité protonique du Nafion (10^{-1} S/cm) qui est le matériau conducteur protonique de référence. Les acides gras sont donc une famille de tensioactifs conducteurs protoniques intéressants.

Pour que la conduction protonique des acides gras soit maximale, il est nécessaire que l'aire par tête soit suffisamment basse, vers 25 \AA^2 (Figure II.2). L'échange des protons est alors facilité par la proximité entre les groupements protonés et déprotonés. Si l'aire par tête est trop basse, les fonctions acides sont reprotonées par effet de régulation de charge et le nombre d'accepteurs de protons diminue ce qui a pour effet de diminuer la conductivité de la monocouche. Il est donc nécessaire de contrôler l'assemblage des acides gras à l'échelle moléculaire sur de grandes distances. Une solution est de mettre en forme et de déprotoner en partie le film d'acides gras par auto-assemblage.

II.1.2 Agrégats catanioniques

Les acides gras sont des acides faibles, ils sont en partie déprotonés en solution aqueuse. Ils peuvent alors s'associer, par interactions électrostatiques, à des tensioactifs cationiques. Les films de tensioactifs obtenus sont constitués à la fois de tensioactifs cationiques et anioniques, ce sont des films "catanioniques" [58].

L'association d'acide myristique avec du CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium, tensioactif cationique) en phase aqueuse a déjà été utilisée précédemment pour former des vésicules et des agrégats catanioniques avec une aire par tête estimée à 20 \AA^2 d'après des expériences de diffusion de rayons X aux moyens angles ([55], [59]). Des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles et de simulation Monte-Carlo ont permis de montrer que la surface de ces agrégats est constituée des têtes

des tensioactifs : ammonium quaternaire pour CTAB et acide carboxylique protoné (MAH) et déprotoné (MA^-) pour l'acide myristique [60]. La Figure II.4 présente une image en microscopie confocale d'agrégats catanioniques et un schéma de l'organisation des différents groupements à sa surface.

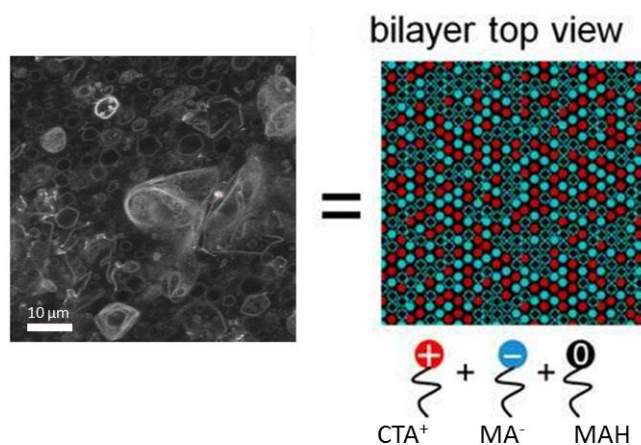


FIGURE II.4 – *A gauche : image d'agrégats catanioniques, formés à partir d'acide myristique et de CTAB, en microscopie confocale. A droite : schéma de l'organisation des molécules à la surface de l'agrégat. CTA^+ représente le CTAB dissocié, MAH et MA^- correspondent respectivement à l'acide myristique protoné et déprotoné [60]*

A la surface des agrégats catanioniques, l'association entre le CTAB et l'acide myristique force la dissociation d'une partie de l'acide myristique. La présence d'acide myristique protoné et déprotoné et l'aire par tête de tensioactif d'environ 20 \AA^2 devraient permettre le transport des protons à la surface des agrégats. Les molécules d'acide myristique protonées et déprotonées joueraient respectivement les rôles de donneurs et d'accepteurs de protons.

Ceci a été confirmé par des mesures de spectroscopie d'impédance sur des agrégats catanioniques d'acide myristique et de CTAB (Figure II.5). L'intersection du demi-cercle avec l'axe z' donne une conductivité protonique de $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ (Annexe A.8, page 123). La différence entre cette valeur et la valeur de $0,7 \text{ S/cm}$ annoncée précédemment est attribuée au fait que les agrégats sont discontinus. Il y a alors une forte diminution de la conductivité due au passage des protons d'un agrégat au suivant. Dans cet exemple, la conductivité protonique pourrait être augmentée en formant un film continu de tensioactifs, comme celui qui est observé dans les microémulsions bicontinues par exemple.

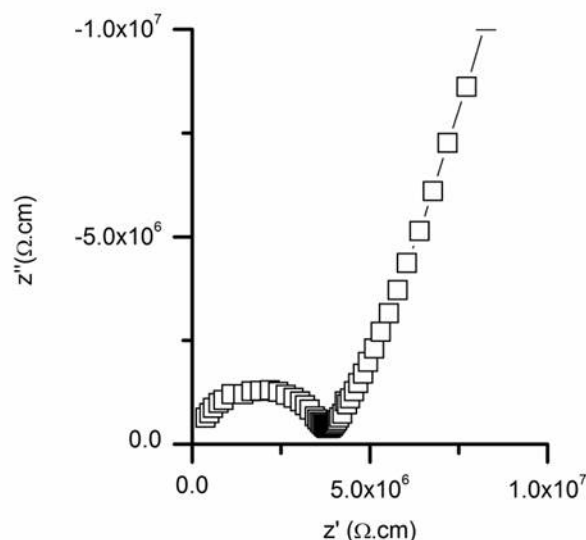


FIGURE II.5 – Spectroscopie d'impédance d'agrégats de CTA/MA ($MA/CTAB = 64/36 \text{ mol\%}$)

L'acide myristique, associé au CTAB, semble donc être un bon candidat en tant que tensioactif pour la conception de microémulsions qui auront des propriétés de transport protonique.

Les microémulsions sont des mélanges de phases polaire et apolaire dont l'interface polaire/apolaire est stabilisée par un film de tensioactifs. Les tensioactifs choisis sont, comme nous l'avons montré précédemment, le CTAB et l'acide myristique. La phase polaire est de l'eau MilliQ.

Une façon d'obtenir des microémulsions solidifiées est d'utiliser une phase apolaire solide à température ambiante. Nous avons choisi d'utiliser l'acide myristique car c'est un acide gras solide à température ambiante et très peu soluble dans l'eau ($< 10^{-5} \text{ mol/L}$ à 80°C [61]) dont la température de fusion se situe vers 55°C .

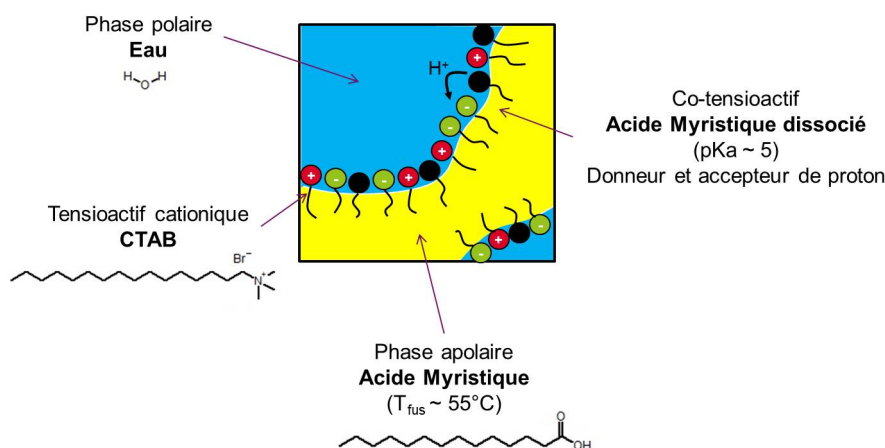


FIGURE II.6 – Schéma du premier système étudié (MA/CTAB/eau)

L'acide myristique devrait donc jouer les rôles d'huile (phase apolaire) et de co-tensioactif conducteur de protons dans le système étudié (Figure II.6). Cette originalité permet de préparer des microémulsions à partir de trois composants, au lieu de quatre au minimum pour la plupart des microémulsions préparées avec un tensioactif ionique [18].

II.2 Détermination du domaine d'existence de microémulsions

L'étude des microémulsions commence par l'exploration de leur diagramme de phases et, en particulier, la recherche du domaine d'existence de mélanges monophasiques et isotropes. En effet, la structure bicontinue qui nous intéresse est macroscopiquement liquide, monophasique et isotrope. Comme nous l'avons vu au Chapitre I, les mélanges de ce type n'ont pas toujours une structure bicontinue, ils peuvent aussi être constitués de gouttes d'eau dans l'huile ou de gouttes d'huile dans l'eau. La structure des échantillons intéressants sera donc étudiée dans la suite du chapitre.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux mélanges à l'état liquide, c'est-à-dire au-dessus de la température de fusion ($T_f = 52^\circ\text{C}$) de l'acide myristique qui joue le rôle d'huile.

II.2.1 Un premier diagramme de phases ($W/O = 1$)

Les microémulsions bicontinues contiennent généralement des volumes d'eau et d'huile équivalents. Des mélanges avec des volumes identiques d'eau et d'acide myristique ont donc été étudiés. La fraction massique de tensioactif ($\gamma = \frac{m_{CTAB}}{m_{CTAB} + m_{MA} + m_{eau}}$) et la température sont variables. Le diagramme obtenu (Figure II.7) permet généralement de déterminer des domaines de microémulsions bicontinues. La densité de l'acide myristique étant égale à 0,8 [62], le rapport massique des phases eau et huile est donc de 1,16 dans ce premier diagramme.

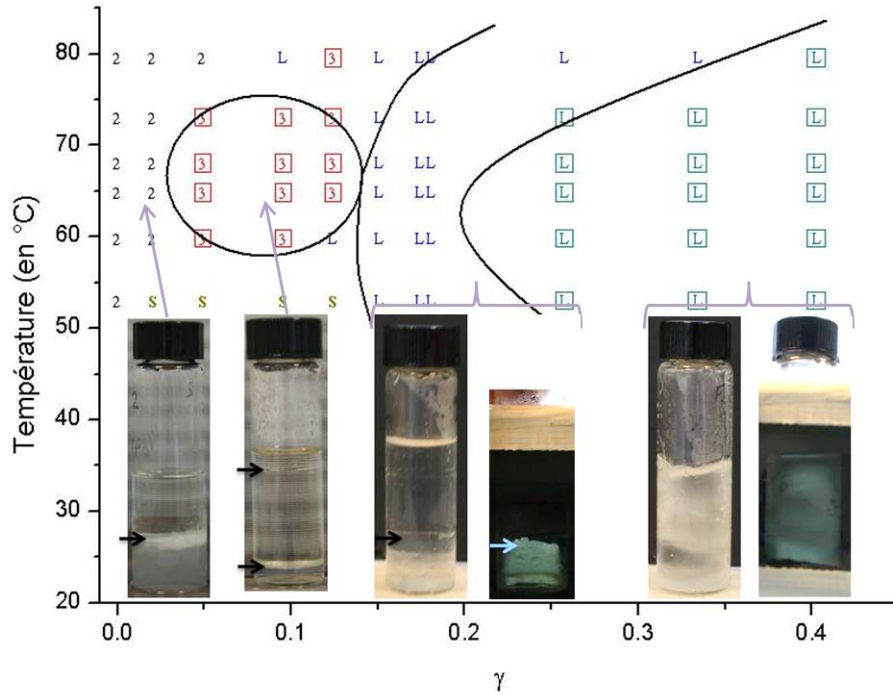


FIGURE II.7 – Diagramme de phases du système MA/CTAB/eau en fonction de la température, avec des quantités d'eau et d'huile identiques ($eau/MA = 1$ en volume). γ est la fraction massique de CTAB dans le mélange.

Un exemple de chaque structure est représenté sur les photos (les flèches indiquent la séparation entre les différentes phases pour les échantillons biphasiques et triphasiques). Pour les échantillons anisotropes, des photos en lumière directe et entre polariseurs et analyseurs croisés sont présentées. 2 : deux phases isotropes, 3 : 3 phases isotropes, L : coexistence isotrope/anisotrope, L : tout anisotrope, S : présence de solide.

Une simple inspection visuelle, en lumière directe et éventuellement entre polariseur et analyseur croisés pour détecter l'anisotropie, a permis de classer les échantillons. Sur ce premier diagramme de phases (Figure II.7), des zones biphasiques sont observées pour de faibles quantités de tensioactif. Lorsque γ augmente, au voisinage de 60°C, une zone triphasique isotrope, puis une zone de coexistence entre des phases isotropes et anisotropes, et une zone où le système est entièrement anisotrope sont successivement observées. La nature, biphasique ou triphasique, des mélanges (nombre de phases et fractions volumiques des différentes phases) semble peu influencée par la température. En-dessous de 55°C, l'acide myristique cristallise dans la plupart des mélanges.

Aucun mélange monophasique et isotrope n'est observé sur la ligne de dilution correspondant à des volumes d'eau et d'huile identiques. Une raison possible à cela est qu'une partie de l'acide myristique (huile) serait incorporée dans le film de tensioactifs, le volume effectif d'huile serait donc inférieur au volume d'acide myristique introduit dans les échantillons. Cette hypothèse sera confirmée dans la suite de ce manuscrit.

II.2.2 Diagramme ternaire ($T = 60^\circ\text{C}$)

La phase intermédiaire des mélanges triphasiques a la structure bicontinue recherchée. Pour pouvoir reproduire cette structure, mais dans un échantillon monophasique, il faut en connaître la composition exacte, qui diffère de la composition globale du système. Nous avons choisi de doser les phases intermédiaires de mélanges biphasiques et triphasiques à l'équilibre thermodynamique à 60°C pour en déterminer la composition exacte en acide myristique, eau et CTAB.

Etude de mélanges biphasiques et triphasiques par HPLC

La composition des différentes phases de plusieurs échantillons biphasiques et triphasiques a été obtenue par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Cette méthode permet, après étalonnage, de déterminer les quantités d'acide myristique et de CTAB dans un échantillon. La quantité d'eau est déterminée par simple soustraction. Les conditions expérimentales sont décrites dans l'Annexe A.

Le dosage par HPLC des deux phases d'un mélange biphasique permet de tracer la ligne de démixtion sur laquelle se trouve le mélange étudié (Figure II.8). En effet, la composition de chaque phase est située à une extrémité de la ligne de démixtion et la composition globale du mélange se situe entre ces deux points, suivant la règle du levier. On détermine ainsi que la phase supérieure du mélange biphasique est riche en huile et la phase inférieure est riche en eau, ce qui est attendu par la différence de densité entre l'eau ($d = 1$) et l'huile ($d = 0,8$). Le tensioactif, CTAB, est majoritairement dans la phase huile et permet d'incorporer une petite quantité (environ 14 % en masse) d'eau dans la phase huile. La phase aqueuse est composée majoritairement (à 98,7 % en masse) d'eau, avec de petites quantités de CTAB et d'acide myristique (1,7 % en masse de CTAB et 0,7 % en masse de MA, soit un rapport molaire $\text{MA/CTAB} = 0,66$).

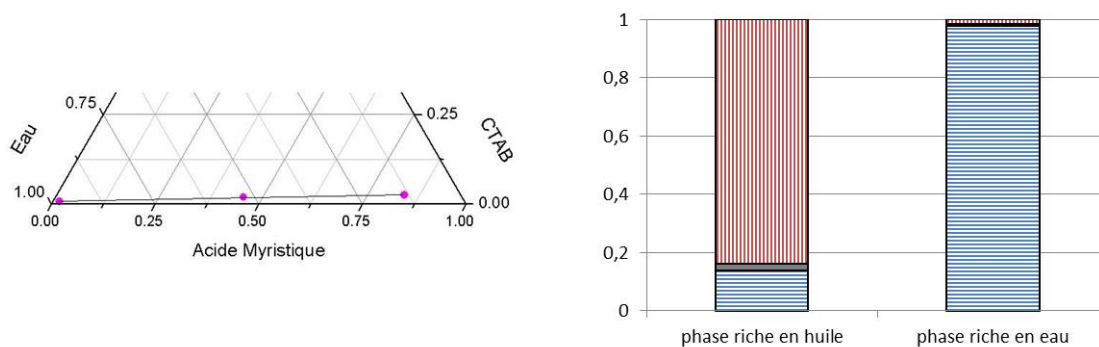


FIGURE II.8 – Analyse d'un mélange biphasique par HPLC. A gauche : coupe du diagramme ternaire représentant une ligne de démixtion. A droite : fractions massiques des différents composants dans chaque phase (hachures verticales rouges : acide myristique, hachures horizontales bleues : eau, gris : CTAB)

Cette étude donne la composition de deux mélanges monophasiques qui correspondent à chacune des phases d'un mélange biphasique. L'étude, par HPLC, de mélanges triphasiques permettra de déterminer la composition de trois mélanges monophasiques. La composition correspondant à la phase intermédiaire est particulièrement intéressante car elle devrait permettre de préparer des mélanges bicontinus.

Plusieurs mélanges triphasiques ont donc été étudiés par HPLC (Figure II.9). Dans ce cas, les points représentant les compositions des trois phases forment un triangle dans le diagramme ternaire du système. Quel que soit l'échantillon dont la composition est située à l'intérieur de ce triangle, les compositions des trois phases en équilibre sont fixées par les extrémités du triangle. Seuls les rapports volumiques (ou massiques) entre les phases varient d'un point à un autre à l'intérieur du triangle.

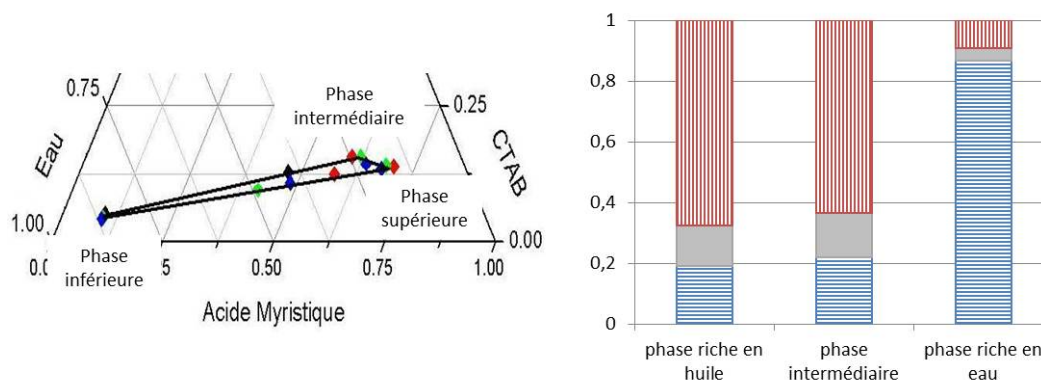


FIGURE II.9 – Analyse de mélanges triphasiques par HPLC. A gauche : coupe du diagramme ternaire représentant le triangle dont les sommets sont les compositions de chaque phase : la phase inférieure est riche en eau, la phase supérieure est riche en acide myristique et la phase intermédiaire est riche en CTAB. Chaque couleur représente un mélange triphasique différent dont la composition globale (à l'intérieur du triangle) et la composition de chacune des phases (sur les sommets du triangle) est indiquée. A droite : fractions massiques des différents composants dans chaque phase des mélanges triphasiques (hachures verticales rouges : acide myristique, hachures horizontales bleues : eau, gris : CTAB)

Les compositions des différentes phases des mélanges triphasiques sont résumées dans le Tableau II.1. La phase inférieure est majoritairement composée d'eau et contient très peu de CTAB et d'acide

myristique. Les phases supérieure et intermédiaire des mélanges ont des compositions très proches : majoritairement composées d'acide myristique. La phase intermédiaire contient une plus grande quantité d'eau que la phase supérieure. Les volumes d'eau et d'huile, dans la phase intermédiaire, sont très différents : rapport massique eau/huile de l'ordre de 0,3, ce qui correspond à un rapport volumique $W/O = 0,44$ (pour des densités : $d_{MA} = 0,8$ et $d_{eau} = 1$). Ce résultat est surprenant car, dans les microémulsions bicontinues, le rapport volumique d'eau et d'huile (W/O) est généralement proche de 1.

	Phase du haut	Phase du milieu	Phase du bas
Acide Myristique	0,68	0,62	0,09
CTAB	0,18	0,16	0,04
Eau	0,14	0,22	0,87

TABLE II.1 – Fractions massiques de chaque composant dans les différentes phases d'un échantillon triphasique à 60°C

L'étude de la composition des différentes phases des mélanges triphasiques, en particulier de la phase intermédiaire devrait permettre de préparer des mélanges monophasiques et isotropes à 60°C. En effet, les mélanges monophasiques et isotropes de structure bicontinue ont généralement des compositions proches de la phase intermédiaire des mélanges triphasiques. Cela peut être vérifié en étudiant le diagramme ternaire des mélanges d'acide myristique, de CTAB et d'eau à 60°C.

Diagramme ternaire et détermination de la zone d'échantillons monophasiques et isotropes

L'étude de la composition de mélanges biphasiques et triphasiques permet de délimiter leur zone d'existence dans un diagramme ternaire à 60°C. D'autres échantillons ont été étudiés pour compléter ce diagramme de phases (Figure II.10). En particulier, un domaine d'existence de mélanges monophasiques et isotropes ("1 φ isotropic" sur la Figure II.10) a été déterminé à proximité du point représentant la composition de la phase intermédiaire des mélanges triphasiques.

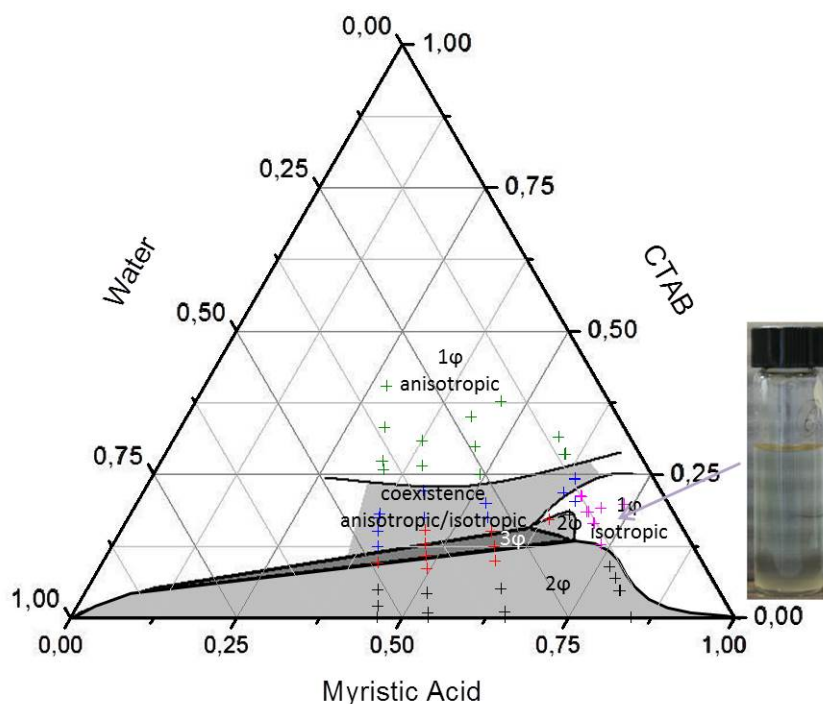


FIGURE II.10 – Diagramme ternaire du mélange acide myristique/CTAB/eau, à 60°C (2φ : mélanges biphasiques, 3φ : mélanges triphasiques, 1φ : mélanges monophasiques). Les croix représentent la composition globale des mélanges étudiés. La photo représente un mélange monophasique et isotrope.

Les échantillons contenant plus de 25% en masse de CTAB sont anisotropes, ils constituent une grande partie du diagramme ternaire. Les mélanges monophasiques et isotropes sont présents uniquement dans une zone riche en acide myristique du diagramme ($f(\text{MA}) > 65\%$ en masse). La séquence biphasique-triphasique-monophasique-anisotrope attendue pour obtenir un diagramme de phases en forme de poisson, typique des microémulsions, n'est visible que pour des rapports volumiques eau/huile autour de 0,16.

II.2.3 Diagramme en poisson ($W/O = 0.16$)

L'influence de la température sur les différents mélanges a été étudiée sur une ligne de dilution en CTAB avec un rapport volumique eau/huile de 0,16 (Figure II.11).

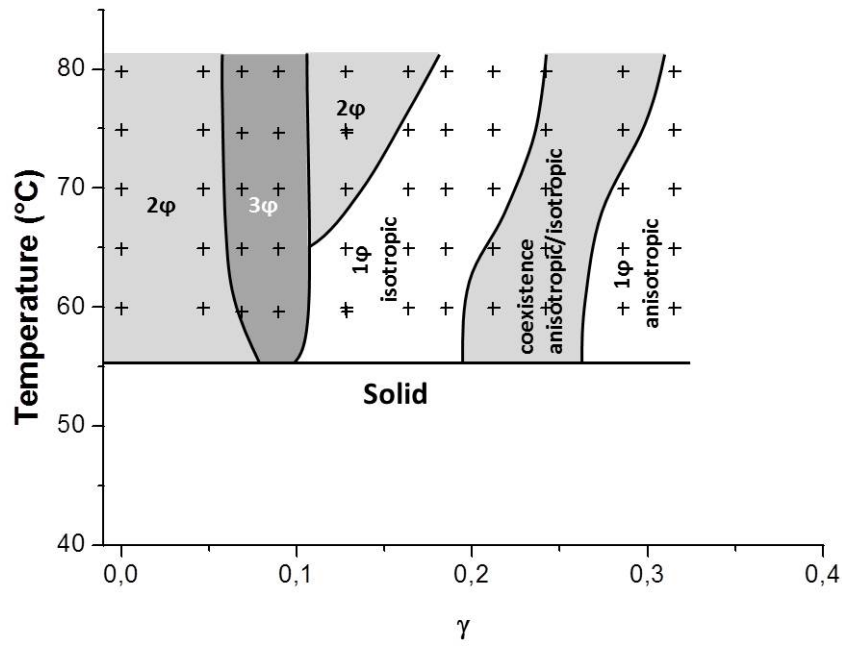


FIGURE II.11 – Diagramme de phases du système MA/CTAB/eau en fonction de la température, avec des quantités d'eau et d'huile identiques (eau/MA = 0,16 en volume). γ est la fraction massique de CTAB

Le diagramme de phases de la ligne de dilution W/O = 0,16 en volume montre bien la séquence biphasique-triphasique-monophasique-anisotrope lorsque la quantité de tensioactif (γ) augmente. La température semble, par contre, n'avoir que peu d'influence sur les mélanges étudiés. Cela n'est pas surprenant pour une microémulsion formulée avec des tensioactifs ioniques. En effet, dans ce cas, la courbure du film est plus sensible aux changements de salinité de la phase aqueuse qu'aux changements de température [18].

L'étude du diagramme de phases du système acide myristique/CTAB/eau a permis de mettre en évidence la zone d'existence de mélanges monophasiques et isotropes. Ces mélanges sont très riches en huile (acide myristique) et pauvres en eau. C'est donc une zone dans laquelle on trouve habituellement des structures de types gouttes d'eau dans l'huile plutôt que bicontinues. Il devient alors nécessaire d'étudier la nanostructure des mélanges monophasiques et isotropes.

II.3 Etude du domaine monophasique isotrope

Un domaine de mélanges monophasiques et isotropes a été identifié grâce à l'étude du diagramme de phases. L'étude de la structure de ces mélanges est présentée dans cette partie. Tout d'abord la structure globale des mélanges est étudiée par des méthodes de diffusion de rayonnement (rayons X ou neutrons) aux petits angles. Puis la nature du film interfacial a été mise en évidence. Le film interfacial mixte, formé d'acide myristique et de CTAB, est important dans cette étude car il est responsable de transport des protons dans la microémulsion solidifiée. Dans une dernière partie, le comportement en température, et en particulier le refroidissement de mélanges monophasiques et isotropes sera étudié.

II.3.1 Etude de la structure à haute température ($T > 60^\circ\text{C}$)

La diffusion de rayonnement aux petits angles est une technique souvent utilisée pour étudier la structure des microémulsions (Annexe B). Le principal avantage de cette technique est qu'elle ne perturbe pas l'échantillon, contrairement à la microscopie par cyofracture qui nécessite de refroidir le mélange, ce qui peut avoir pour conséquence de changer sa structure. Deux types de rayonnements ont été utilisés pour étudier la structure des mélanges monophasiques et isotropes au-dessus de 60°C :

- Les rayons X permettent de mettre en évidence des fluctuations de densité électronique. Dans le système étudié, les fluctuations de densité électronique se situent entre les parties polaires (denses en électrons comme l'eau, et les têtes polaires des tensioactifs) et les parties apolaires (moins denses en électrons comme les chaînes carbonées du CTAB et de l'acide myristique).
- Les neutrons permettent de mettre en évidence des fluctuations de densité de longueur de diffusion atomique. En particulier, il y a un fort contraste entre les isotopes ^1H et ^2H (D, deutérium) de l'hydrogène. La diffusion de neutrons aux petits angles est particulièrement adaptée à l'étude des microémulsions car il est possible de faire varier le contraste en gardant la même structure grâce à l'utilisation d'espèces deutériées. Il est ainsi possible d'obtenir plusieurs courbes correspondant à une même structure en faisant l'hypothèse qu'elle n'est pas influencée par la deutération du système.

Les expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS ou DXPA) ont été réalisées sur le montage disponible au laboratoire. Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS ou DNPA) ont été réalisées, en collaboration avec Jacques Jestin, sur le spectromètre PAXE du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay.

Etude SANS du mélange myrH/CTAB/D₂O

Le mélange myrH/CTAB/D₂O est composé de 70% en masse d'acide myristique hydrogéné, 18% en masse de CTAB et 12% en masse d'eau lourde. Il est liquide, transparent et isotrope au-dessus de 55°C , comme les échantillons entièrement hydrogénés qui ont les mêmes fractions molaires de chaque espèce. Les courbes obtenues à 66°C et 76°C pour ce mélange sont représentées sur la Figure II.12. Elles présentent une bosse large vers $0,15 \text{ \AA}^{-1}$, qui ne semble pas influencée par la température.

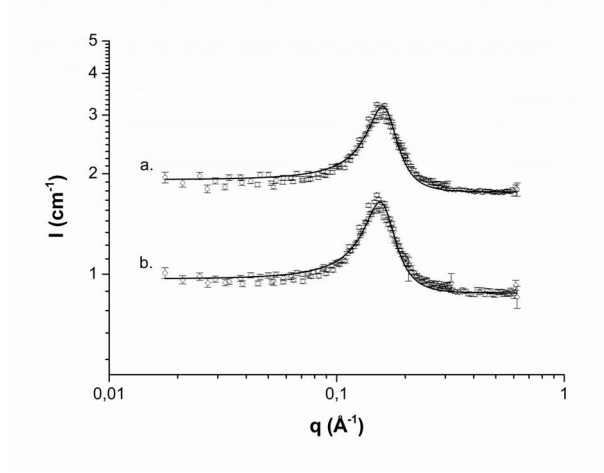


FIGURE II.12 – Courbes obtenues par diffusion de neutrons aux petits angles d'un mélange $myrH/CTAB/D_2O = 70/18/12$ % massique à différentes températures : a. $T = 76^\circ C$ (multiplié par 2 pour plus de clarté) et b. $T = 66^\circ C$. L'ajustement des courbes par l'équation de Teubner et Strey (Equation II.2) sont représentés par les lignes continues.

Les paramètres structuraux du mélange sont obtenus grâce à l'ajustement des courbes avec l'équation de Teubner et Strey (Equation II.2). Cette équation, présentée dans un article publié en 1987 [63], décrit la courbe de diffusion aux petits angles d'une microémulsion bicontinue décrite par la fonction de corrélation $g(r) = A \cdot \sin(\frac{2\pi r}{d}) \cdot e^{-\frac{r}{\xi}}$. La fonction de corrélation $g(r)$ décrit la probabilité d'avoir un domaine d'eau (ou d'huile) à la distance r d'un domaine d'eau (ou d'huile). Deux longueurs caractéristiques sont nécessaires pour décrire ce type de structure (Figure II.13) :

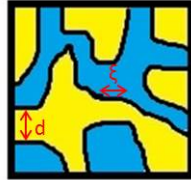


FIGURE II.13 – Schéma des longueurs caractéristiques des microémulsions, utilisées dans le modèle de Teubner et Strey

- La période, d , correspond à la taille des domaines d'eau et d'huile dans la microémulsions. Le pic observé en diffusion de rayonnement est situé à $q = \frac{2\pi}{d}$.
- La longueur de corrélation, ξ , correspond à la longueur de persistance des corrélations à l'intérieur d'une des phases (huile ou eau), c'est-à-dire la distance sur laquelle l'interface eau-huile peut être considéré comme plane. La largeur du pic observé en diffusion de rayonnement est de l'ordre de l'inverse de ξ .

$$I(q) = \frac{8\pi}{\xi} \cdot \frac{\phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2}{\lambda^4 - 2\mu^2 q^2 + q^4} + I_{inc} \quad (\text{II.2})$$

où $I(q)$ est l'intensité diffusée, I_{inc} est la diffusion incohérente, ϕ est la fraction volumique de la phase polaire ou de la phase apolaire, $\Delta\rho$ est la différence de densité de longueur de diffusion entre les phases polaire et apolaire. Les paramètres λ et μ permettent de calculer la longueur de corrélation, ξ , et la

période, d , de la microémulsion avec les formules suivantes, tant que $\xi \geq \frac{d}{2\pi}$:

$$\frac{1}{\xi^2} = \frac{1}{2} \cdot (\lambda^2 - \mu^2) \quad (\text{II.3})$$

$$\left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 = \frac{1}{2} \cdot (\lambda^2 + \mu^2) \quad (\text{II.4})$$

La diffusion incohérente (I_{inc}) est la partie du signal qui ne dépend pas de l'angle de diffusion dans les courbes de SANS. Sa valeur est constante et dépend uniquement de la composition de l'échantillon étudié. Il est, en principe, possible de calculer I_{inc} via les longueurs de diffusion incohérente des différents atomes et en connaissant les fractions volumiques des différents composants. Dans notre cas, seules les fractions massiques des différents composants sont connues. En effet, une partie de l'acide myristique se trouve dans le film et le reste constitue la phase apolaire, ces deux espèces n'ont pas la même densité, il est alors compliqué de connaître le volume de la phase apolaire et de la phase polaire. De plus, il peut y avoir des phénomènes de diffusion incohérente multiple qui peuvent augmenter la valeur de I_{inc} jusqu'à la doubler [64]. Nous avons donc choisi de laisser I_{inc} comme paramètre d'ajustement.

L'équation de Teubner et Strey (Equation II.2) a permis d'ajuster, de manière très convenable les courbes obtenues en SANS. De plus, les mélanges étudiés sont proches, dans le diagramme de phases, de la composition de la phase intermédiaire des mélanges triphasiques qui est bicontinue. Les mélanges monophasiques et isotropes sont donc bien des microémulsions bicontinues.

Les paramètres utilisés pour paramétrer les courbes SANS sont reportés dans le Tableau II.2. La période de la microémulsion et la longueur de corrélation sont très proches ($d = 40 \text{ \AA}$ et $\xi = 36 \text{ \AA}$), ce qui montre que la structure est très peu ordonnée. Les différents paramètres ne varient pas significativement lorsque la température change, la structure n'est donc pas influencée par la température entre 66°C et 76°C .

T (en °C)	d (en Å)	ξ (en Å)	ϕ (% v/v)	I_{inc}
66 °C	40 ± 1	36 ± 3	$97,9 \pm 0,5$	$0,88 \pm 0,03$
76 °C	39 ± 1	36 ± 4	$97,9 \pm 0,5$	$0,88 \pm 0,03$

TABLE II.2 – Paramètres utilisés pour ajuster les courbes SANS avec l'équation de Teubner et Strey

La fraction volumique de la phase apolaire ($\phi = 98 \%$), correspondant à la fois à l'huile et à la partie apolaire (chaîne carbonée) des tensioactifs, est très grande bien que le milieu soit bicontinu. Cela est surprenant car les microémulsions bicontinues contiennent généralement des fractions volumiques de phase polaire et apolaire identiques, de l'ordre de 50% . Récemment, L. Arleth [65] et M. Duvail [66] ont montré qu'il est possible de préparer des microémulsions "frustrées", c'est-à-dire des microémulsions avec une structure bicontinue alors que les fractions volumiques de phase polaire et apolaire ne sont pas identiques (Figure II.14).

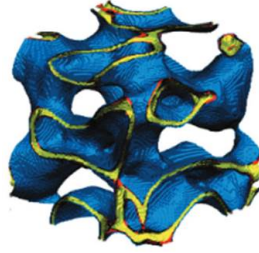


FIGURE II.14 – Schéma d'une microémulsion frustrée : la structure est bicontinue bien que les volumes de phase polaire et apolaire sont très différents. L'eau est en bleu, l'huile en jaune et le film tensioactif en rouge. Figure extraite de l'article de Duval et al. [66]

Les systèmes monophasiques et isotropes observés à haute température pour des mélanges acide myristique/CTAB/eau sont donc un exemple expérimental de microémulsions "frustrées", dont la phase apolaire (huile) est majoritaire. De plus, la structure des microémulsions frustrées décrite par L. Arleth et M. Duval est peu influencée par la température car elle est imposée par les fractions volumiques des différentes phases et non par la rigidité du film de tensioactifs. La faible influence de la température sur la structure des mélanges est vérifiée en remarquant les faibles variations des paramètres d et ξ lorsque la température change.

Etude de mélanges contenant de l'acide myristique deutérié

Un avantage de la diffusion de neutrons aux petits angles est qu'il est possible, en variant la quantité d'espèces deutériées, de changer le contraste tout en gardant la même structure (Annexe B). Il est nécessaire de supposer que la structure n'est pas influencée par la deutération pour pouvoir comparer les courbes obtenues avec différents contrastes.

Plusieurs échantillons ont été préparés en variant la quantité d'acide myristique deutérié (myrD) pour faire varier le contraste tout en gardant la même composition molaire que les échantillons étudiés précédemment. Les échantillons sont donc composés de CTAB hydrogéné, d'acide myristique hydrogéné (myrH) et deutérié (myrD), et d'eau légère (H_2O) ou lourde (D_2O). Les compositions des différents mélanges sont résumées dans le Tableau II.3 . Les résultats obtenus pour l'échantillon "myrH+ D_2O " ont été présentés dans la partie précédente.

Echantillon	H_2O	D_2O	myrH	myrD	CTAB
100myrD	0,1			0,73	0,17
85myrD	0,1		0,11	0,62	0,17
70myrD	0,1		0,21	0,51	0,18
60myrD	0,1		0,29	0,43	0,18
50myrD	0,1		0,36	0,36	0,18
myrH+ D_2O		0,12	0,70		0,18

TABLE II.3 – Composition (fractions massiques) des échantillons monophasiques et isotropes à haute température étudiés en diffusion de neutrons aux petits angles.

Tous les échantillons présentés dans le Tableau II.3 sont liquides, monophasiques et isotropes au-dessus de $55^\circ C$. Les courbes obtenues en SANS pour les échantillons contenant de l'acide myristique deutérié sont présentées sur la Figure II.15. L'amplitude des courbes ($I_{max} - I(q=0)$) est d'autant

plus grande que le contraste entre la phase polaire (eau légère) et la phase apolaire (mélange d'acide myristique hydrogéné et deutérié) est grand.

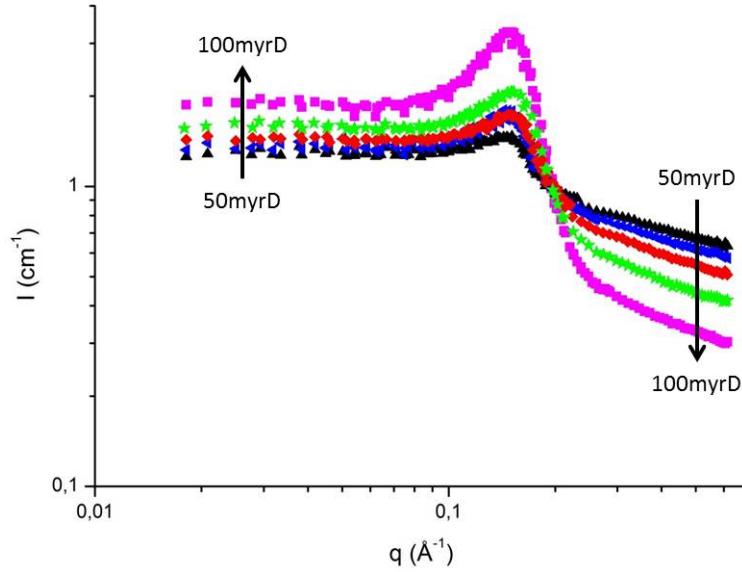


FIGURE II.15 – Courbes obtenues par diffusion de neutrons aux petits angles pour différents contrastes de mélanges monophasiques et isotopes à 63°C. carrés roses : 100myrD, étoiles vertes : 85myrD, losanges rouges : 70myrD, triangles bleus : 60myrD, triangles noirs : 50myrD (la composition des différents mélanges est indiquée dans le Tableau II.3)

L'allure des courbes obtenues pour différents contrastes (Figure II.15) est semblable à ce qui a été observé pour le mélange myrH/CTAB/D₂O (Figure II.12). En effet, on retrouve un plateau aux petits angles suivi d'une bosse large vers 0,15 Å⁻¹. Pour les plus grands angles étudiés, une décroissance est observée pour tous les mélanges contenant de l'acide myristique deutérié. Pour que l'ajustement par l'équation de Teubner et Strey (Equation II.2) soit possible, il faut que la courbe présente une décroissance en q^{-4} aux grands angles, à laquelle s'ajoute l'incohérent. Il n'a pas été possible de modéliser de cette façon les courbes obtenues pour les différents contrastes.

En effet, la Figure II.16 présente l'ajustement de la courbe du mélange 100myrD par l'équation de Teubner et Strey. L'équation utilisée (Equation II.5) est légèrement modifiée par rapport à celle qui a été présentée précédemment (Equation II.2) pour l'écrire à partir des données lisibles sur les courbes [63].

$$I(q) = \frac{I_0 - I_{inc}}{\left(1 - \frac{I_0 - I_{inc}}{I_{max} - I_{inc}}\right) \cdot \left(\frac{q^2}{q_{max}^2} - 1\right)^2 + \frac{I_0 - I_{inc}}{I_{max} - I_{inc}}} + I_{inc} \quad (\text{II.5})$$

où I_0 est l'intensité à $q = 0$ Å⁻¹, I_{max} est l'intensité maximale de la courbe, q_{max} est le vecteur d'onde correspondant à I_{max} et I_{inc} est la diffusion incohérente.

Le résultat n'est pas satisfaisant car la bosse est beaucoup plus large sur la courbe résultant de l'ajustement que sur les données expérimentales.

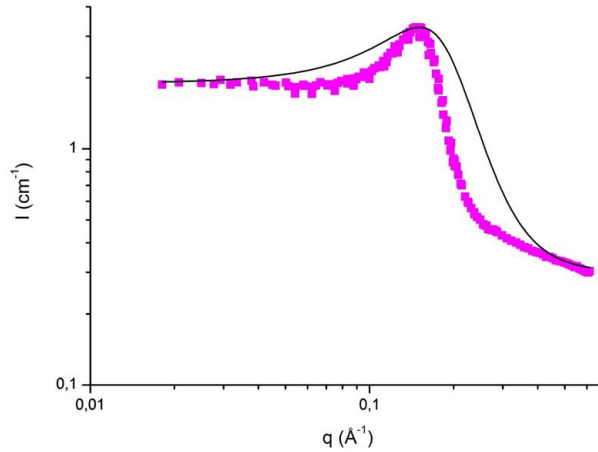


FIGURE II.16 – Ajustement de la courbe SANS de l'échantillon 100myrD par l'équation de Teubner et Strey (Equation II.5). Les carrés roses sont les points expérimentaux et le résultat de l'ajustement est la ligne noire. Les paramètres utilisés pour l'ajustement sont : $I_0 = 1,9 \text{ cm}^{-1}$, $I_{max} = 3,27 \text{ cm}^{-1}$, $q_{max} = 0,151 \text{ Å}^{-1}$ et $I_{inc} = 0,3 \text{ cm}^{-1}$.

Par ailleurs, la décroissance aux grands angles est due aux interactions entre les chaînes hydrogénées (chaînes alkyles de CTAB et de myrH) et deutériées (chaînes alkyles de myrD). En effet, cette décroissance est observée uniquement dans les échantillons qui contiennent les deux types de chaîne alkyle. La courbe obtenue pour un mélange d'acide myristique deutérié et hydrogéné (75/25 en masse, Figure II.17) présente une décroissance aux grands angles identiques à ce qui est observé pour les mélanges contenant de l'acide myristique deutérié. La décroissance aux grands angles due aux interactions entre chaînes hydrogénées et deutériées a déjà été étudiée par L. Arleth [67], dans des mélanges d'alcanes.

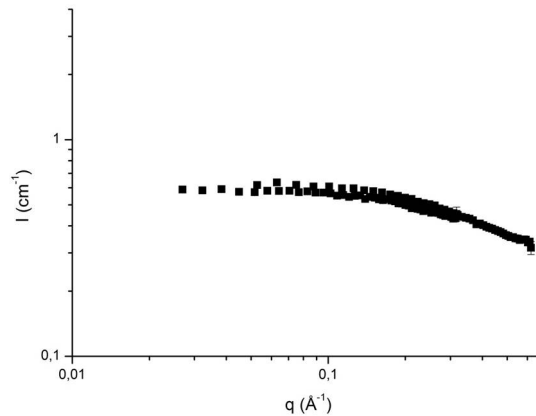


FIGURE II.17 – Courbe obtenue par diffusion de neutrons aux petits angles pour un mélange d'acide myristique deutérié et hydrogéné contenant 75% en masse d'espèces deutériées.

L'étude, par diffusion de neutrons aux petits angles, de microémulsions avec différents contrastes a permis de mettre en évidence le signal dû aux interactions entre les chaînes hydrogénées et deutériées. Il n'a pas été possible d'effectuer de simples soustractions de courbes pour s'affranchir de ce signal. Pour pouvoir ajuster correctement les courbes par un modèle, il faudrait ajouter à l'équation de Teubner et Strey un paramètre supplémentaire qui prendrait en compte la quantité de chaînes deutériées.

Etude SAXS/WAXS d'un mélange monophasique et isotrope à 60°C

L'étude de différents échantillons monophasiques et isotropes à haute température par diffusion de neutrons aux petits angles a permis de mettre en évidence une structure de type microémulsion "frustrée". L'étude de mélanges de même composition molaire par diffusion de rayons X aux petits et moyens angles (SAXS/WAXS) devrait permettre d'obtenir des informations supplémentaires. Le contraste, dans les expériences utilisant les rayons X, étant dû à la densité électronique, il n'est pas nécessaire de préparer des mélanges contenant des molécules deutériées. La composition du mélange étudié en SAXS/WAXS est : myrH/CTAB/H₂O = 70/19/11.

Les courbes obtenues pour le mélange myrH/CTAB/H₂O = 70/19/11 et l'acide myristique seul à haute température (Figure II.18) présentent deux pics de corrélation. Sur la courbe correspondant à l'acide myristique à 60°C, la première bosse, située vers 0,2 Å⁻¹, correspond aux corrélations transverses (dans l'axe de la molécule). La seconde bosse, située vers 1,5 Å⁻¹, est attribuée aux corrélations latérales entre les groupes polaires (acide carboxylique) à l'intérieur du liquide, comme cela a déjà été observé dans les alcools [68].

De la même manière que ce qui a été observé en SANS (Figure II.12), la structure des mélanges (Figure II.18) n'est pas influencée par les changements de température entre 60°C et 80°C. La première bosse sur les courbes correspondant aux mélanges est située vers 0,15 Å⁻¹, elle correspond au signal de microémulsion déjà observé en diffusion de neutrons. La seconde bosse observée sur les courbes correspondant aux mélanges (Figure II.18) se situe dans la partie "moyens angles" de la courbe, vers 1,4 Å⁻¹. La largeur du signal indique que le film a une structure désordonnée : il n'y a pas d'ordre particulier des tensioactifs à l'intérieur du film qui a certainement une structure dynamique due à des échanges de molécules d'acide myristique entre la phase apolaire et le film.

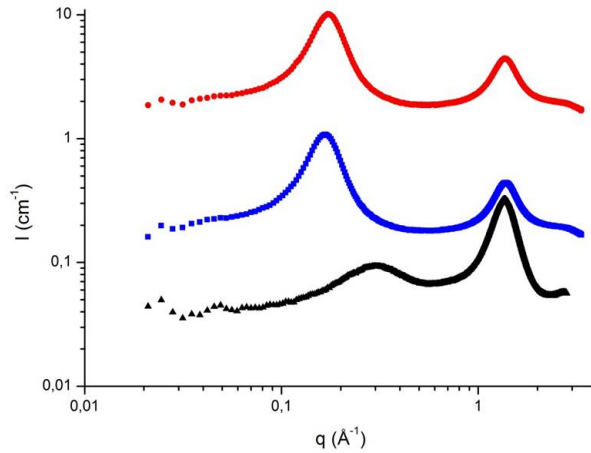


FIGURE II.18 – Courbes obtenues par diffusion de rayons X aux petits et moyens angles pour un mélange liquide et isotrope (myrH/CTAB/H₂O = 70/19/11) et l'acide myristique seul à haute température. cercles rouges : mélange à $T = 80^\circ\text{C}$ (multiplié par 10 pour plus de clarté). carrés bleus : mélange à $T = 60^\circ\text{C}$. triangles noirs : acide myristique seul à $T = 60^\circ\text{C}$.

La partie SAXS de la courbe obtenue à 60°C pour le mélange d'acide myristique, de CTAB et d'eau a été ajustée par le modèle de Teubner et Strey (Equation II.5). L'ajustement obtenu (courbe rouge sur la Figure II.19) est satisfaisant jusqu'à 0,2 Å⁻¹ mais l'intensité est sous-estimée pour les plus grand vecteurs d'onde. La zone, vers 0,2 Å⁻¹, où l'intensité est sous-estimée par l'ajustement correspond à

la bosse SAXS de la courbe de l'acide myristique seul (triangles noirs sur la Figure II.18). Un meilleur ajustement de la courbe du mélange (courbe bleu clair sur la Figure II.19) a été obtenu en ajoutant 90% du signal de l'acide myristique au résultat obtenu par l'équation de Teubner et Strey. La fraction de 90% est légèrement inférieure à la fraction de phase apolaire (98 %) déterminée lors de l'ajustement des courbes SANS par l'équation de Teubner et Strey (Tableau II.2) car la phase apolaire contient l'acide myristique et la partie apolaire des tensioactifs.

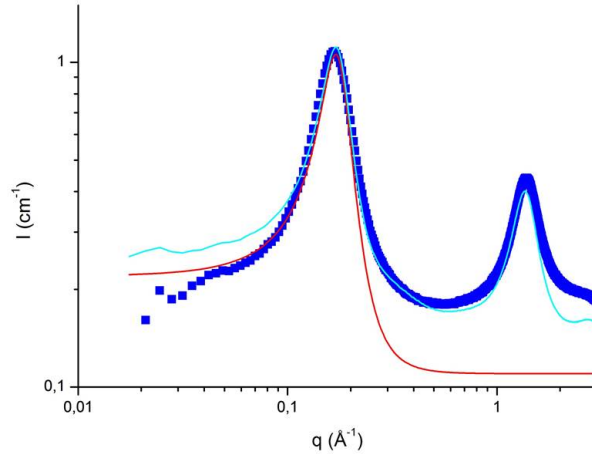


FIGURE II.19 – Ajustement de la courbe SAXS/WAXS d'un mélange $\text{myrH}/\text{CTAB}/\text{H}_2\text{O} = 70/19/11$ à 60°C par l'équation de Teubner et Strey avec le signal de l'acide myristique à 60°C . carrés bleus : courbe SAXS/WAXS du mélange à 60°C . ligne rouge : ajustement par l'équation de Teubner et Strey (Equation II.5). ligne bleu clair : le signal de l'acide myristique à 60°C a été ajouté à l'ajustement par l'équation de Teubner et Strey.

Les paramètres utilisés pour l'ajustement sont : $I_0 = 0,22 \text{ cm}^{-1}$, $I_{\text{max}} = 1,06 \text{ cm}^{-1}$, $q_{\text{max}} = 0,17 \text{ \AA}^{-1}$ et $I_{\text{inc}} = 0,11 \text{ cm}^{-1}$. $\Phi = 0,9$ est la fraction du signal d'acide myristique ajoutée à l'équation de Teubner et Strey pour obtenir un meilleur ajustement de la courbe.

L'étude des mélanges monophasiques et isotropes à haute température par diffusion de rayonnement (rayons X et neutrons) aux petits angles a permis de mettre en évidence leur structure de type "microémulsion frustrée". Les mélanges étudiés ont donc bien une structure bicontinue formée d'une phase polaire (eau) et d'une phase apolaire (acide myristique) séparées par un film de tensioactifs (CTAB et une partie de l'acide myristique). L'étude du film de tensioactifs et la mise en évidence que ce film est constitué de deux espèces (CTAB et acide myristique) font l'objet de la partie suivante.

II.3.2 Mise en évidence du film mixte de tensioactifs

L'association des tensioactifs, CTAB et acide myristique, a déjà été mise en évidence lors de la formation d'agrégats et de vésicules catanioniques [59]. En particulier, les auteurs ont mis en évidence un rapport préférentiel de 2 molécules d'acide myristique pour 1 molécule de CTAB lors de la formation de ces objets. Ces études se situent dans une partie très riche en eau du diagramme de phases ternaire acide myristique/CTAB/eau.

Les mélanges étudiés lors du travail présenté dans ce chapitre sont situés dans une partie pauvre en eau et riche en acide myristique du même diagramme de phases. Dans cette partie, l'association de l'acide myristique et du CTAB est mise en évidence dans des mélanges sans eau puis dans les microémulsions étudiées précédemment.

Etude de mélanges binaires CTAB/MA sans eau

Des mélanges contenant différents rapports molaires d'acide myristique et de CTAB sans eau, ont été préparés (Tableau II.4) puis étudiés par diffusion de rayons X et DSC. Ces mélanges ont été préparés en dissolvant les quantités voulues d'acide myristique et de CTAB dans du chloroforme pour former un mélange homogène. Le solvant est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif. A température ambiante, tous les échantillons se présentent sous forme de poudre blanche.

Les mélanges étudiés dans la partie précédente, contenant de l'eau, contiennent tous une plus grande quantité (molaire) d'acide myristique que de CTAB, nous avons donc choisi de nous intéresser uniquement à des mélanges sans eau contenant majoritairement de l'acide myristique.

Echantillon	$f_m(\text{CTAB})$	$f_m(\text{MA})$	$f_{mol}(\text{CTAB})$	$f_{mol}(\text{MA})$
1/1	0,62	0,38	0,5	0,5
1/1,5	0,51	0,49	0,4	0,6
1/2	0,44	0,56	0,33	0,67
1/3	0,31	0,69	0,22	0,78
1/6	0,21	0,79	0,14	0,86
1/15	0,1	0,9	0,06	0,94

TABLE II.4 – Composition (fractions massiques et molaires) des mélanges CTAB/MA sans eau

Les courbes obtenues en SAXS/WAXS pour les mélanges d'acide myristique et de CTAB sans eau, ainsi que l'acide myristique seul, sont représentés sur la Figure II.20. Ces courbes peuvent être divisées en deux parties :

- La partie SAXS ($q < 1 \text{ \AA}^{-1}$) est caractéristique de la structure du matériau étudié aux grandes échelles ($\geq 1 \text{ nm}$).
- La partie WAXS ($q > 1 \text{ \AA}^{-1}$) donne des informations sur l'organisation des molécules les unes par rapport aux autres.

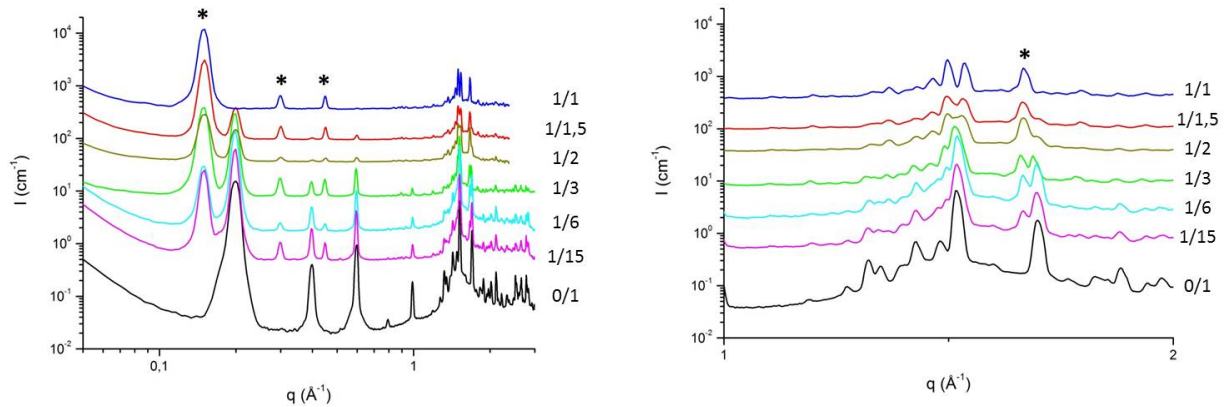


FIGURE II.20 – Courbes SAXS/WAXS de mélanges CTAB/MA sans eau à température ambiante. A gauche : courbe, en échelle log-log, sur toute la gamme de vecteurs d'onde. A droite : zoom sur la partie WAXS entre 1 \AA^{-1} et 2 \AA^{-1} , en échelle linéaire pour q et logarithmique pour I .

* : pics caractéristiques de la phase lamellaire mixte.

De bas en haut : acide myristique seul (noir), 1/15 (rose, multiplié par 5), 1/6 (bleu clair, multiplié par 20), 1/3 (vert, multiplié par 20), 1/2 (jaune foncé, multiplié par 50), 1/1,5 (rouge, multiplié par 100) et 1/1 (bleu, multiplié par 500).

Dans la partie SAXS ($q < 1 \text{ \AA}^{-1}$), les courbes de l'acide myristique seul et du mélange équimolaire 1/1 sont toutes constituées d'une série de pics de Bragg à égale distance les uns des autres : $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ pour l'acide myristique seul et $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ pour le mélange équimolaire. Les pics de Bragg à égale distance les uns des autres sont caractéristiques d'une phase lamellaire de pas $d = \frac{2\pi}{q}$, soit 31 \AA pour l'acide myristique et 42 \AA pour le mélange équimolaire. Les deux séries de pics décrites précédemment sont présentes sur les autres courbes. Il y a donc coexistence des deux phases de type lamellaire dans les mélanges d'acide myristique et de CTAB sans eau étudiés à température ambiante.

De la même façon, dans la partie WAXS, les courbes 1/15, 1/6, 1/3, 1/2 et 1/1,5 semblent être des combinaisons linéaires des courbes de l'acide myristique seul et du mélange équimolaire 1/1. La présence de pics de Bragg dans cette partie des courbes indique que les molécules sont organisées à l'intérieur des deux structures lamellaires. Les pics correspondants à l'acide myristique seul et au mélange équimolaire 1/1 sont proches, il est difficile de séparer les deux signaux dans les mélanges. Seul le pic à $1,67 \text{ \AA}^{-1}$ permet de mettre en évidence la présence du complexe 1/1 dans les autres mélanges.

La présence de pics de Bragg dans la partie SAXS et dans la partie WAXS des courbes indique que la phase lamellaire mixte est cristalline, c'est-à-dire qu'il y a un ordre à longue distance à la fois dans les directions parallèle et perpendiculaire aux lamelles.

L'étude des mélanges sans eau à température ambiante a permis de mettre en évidence la formation d'un complexe préférentiel équimolaire d'acide myristique et de CTAB. Ce complexe est plus riche en CTAB que ce qui avait été mis en évidence lors des études sur les agrégats catanioniques [59]. Une explication de cette différence peut être qu'il n'y a pas d'eau dans les systèmes que nous avons étudiés alors que la formation des agrégats catanioniques se fait en présence d'une grande quantité d'eau. De plus, une étape de dialyse était réalisée lors de la formation des agrégats pour supprimer les contre-ions Br^- et les molécules de CTAB en excès, qui sont toujours présents dans les mélanges étudiés dans ce chapitre. Dans les échantillons présentés précédemment, les contre-ions Br^- sont toujours associés au tensioactif CTA^+ , ce qui peut expliquer qu'il y a moins d'acide myristique associé à chaque molécule de CTAB que dans le cas où une grande quantité d'eau est présente.

Stabilité du complexe CTAB/MA à haute température

La formation d'un complexe équimolaire a été mise en évidence dans des mélanges d'acide myristique et de CTAB sans eau à température ambiante. La stabilité de ce complexe à plus haute température (jusqu'à 80°C) va maintenant être étudiée pour vérifier que le complexe préférentiel peut se former à la température de préparation des microémulsions (vers 60°C). Le mélange 1/1, l'acide myristique seul et le mélange 1/6 sont étudiés car les premiers correspondent à chacune des phases lamellaires mises en évidence dans les mélanges sans eau et le dernier correspond à la composition en acide myristique et CTAB dans les microémulsions étudiées précédemment.

Le comportement thermique des échantillons est d'abord étudié par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les courbes obtenues (Figure II.21) informent sur les transitions de phase des échantillons. Le point de fusion de l'acide myristique, à $T_{\text{onset}} = 52^\circ\text{C}$, est bien visible sur la courbe de l'acide myristique seul et sur celle du mélange 1/6. Les courbes des mélanges 1/1 et 1/6 montrent une autre transition à $T_{\text{onset}} = 70^\circ\text{C}$. Les transitions caractéristiques du mélange 1/1 et de l'acide myristique seul sont présentes sur la courbe DSC du mélange 1/6. Cet échantillon, d'après les mesures par rayons

X à température ambiante est composé du complexe équimolaire et d'acide myristique. Il n'est donc pas surprenant de retrouver des signaux caractéristiques de ces deux espèces avec d'autres techniques telles que la DSC.

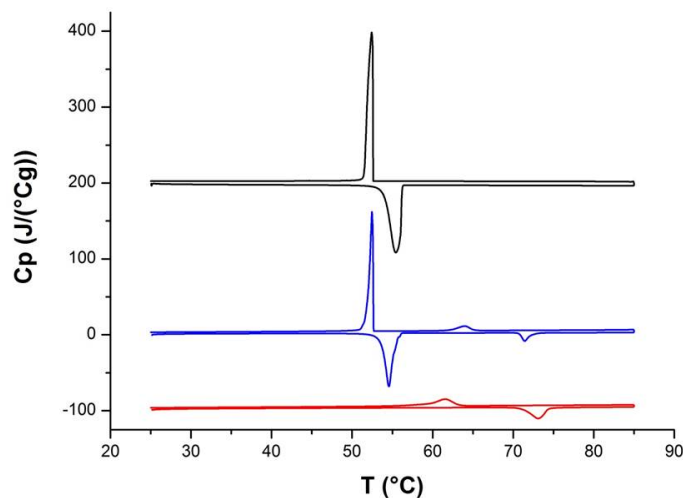


FIGURE II.21 – Courbes obtenues par DSC, à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 25°C et 85°C , pour l'acide myristique seul (en haut, noir, décalé de $200\text{ J}/(^\circ\text{Cg})$ vers le haut), le mélange 1/6 (au milieu, bleu) et le mélange 1/1 (en bas, rouge, décalé de $100\text{ J}/(^\circ\text{Cg})$ vers le bas). Les pics endothermiques sont dirigés vers le bas.

Les transitions de phases sont généralement accompagnées de changement de structure. Une étude par diffusion de rayons X à différentes températures permettra de mettre en évidence ces changements de structure.

La courbe DSC de l'acide myristique seul montre une transition de phase vers 52°C . Des courbes SAXS/WAXS de l'acide myristique ont été enregistrées avant et après cette transition (Figure II.22). L'allure de la courbe est largement influencée par le chauffage à 60°C : les pics de Bragg ont disparu et deux bosses larges apparaissent, l'une dans la partie SAXS et la seconde dans la partie WAXS. La courbe de l'acide myristique à 60°C est typique d'un composé liquide [68], ce qui est cohérent avec la température de fusion de l'acide myristique vers 52°C .

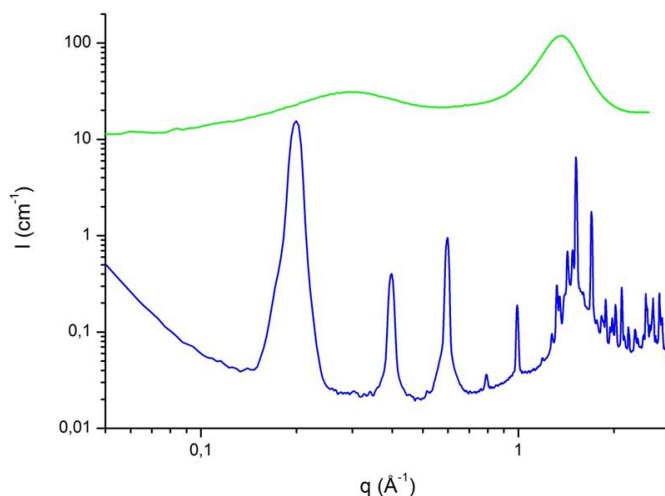


FIGURE II.22 – Courbes SAXS/WAXS de l'acide myristique seul à différentes températures, autour de la transition observée en DSC. A température ambiante (en bleu) et à 60°C (en vert, multiplié par 5)

La courbe DSC du mélange équimolaire 1/1 montre une transition de phase vers 70°C. Des courbes SAXS/WAXS ont été enregistrées avant et après cette transition (Figure II.23).

La courbe SAXS/WAXS du mélange 1/1 montre un déplacement des pics de Bragg entre la température ambiante et 80°C : l'espacement des pics varie de 0,15 Å⁻¹ à température ambiante à 0,13 Å⁻¹ à 80°C. Cette variation correspond à un gonflement de la phase lamellaire de 42 Å à température ambiante à 47 Å à 80°C. Il y a aussi une modification des pics dans la partie WAXS : lors du chauffage, le pic à 1,67 Å⁻¹ se déplace vers 1,7 Å⁻¹ et un pic à 1,42 Å⁻¹ apparaît. La ligne de base du signal reste horizontale, il n'y a donc pas de fusion, même partielle, du mélange étudié. En effet, si une partie de l'échantillon était fondue, son signal, composé de deux bosses larges, serait responsable d'une déformation de la ligne de base du signal du mélange. Le complexe 1/1 garde donc sa structure lamellaire au-dessus de 70°C, la transition correspond à une dilatation des lamelles et à quelques réarrangements à l'échelle moléculaire qui peuvent être attribués à des ruptures de liaisons hydrogène.

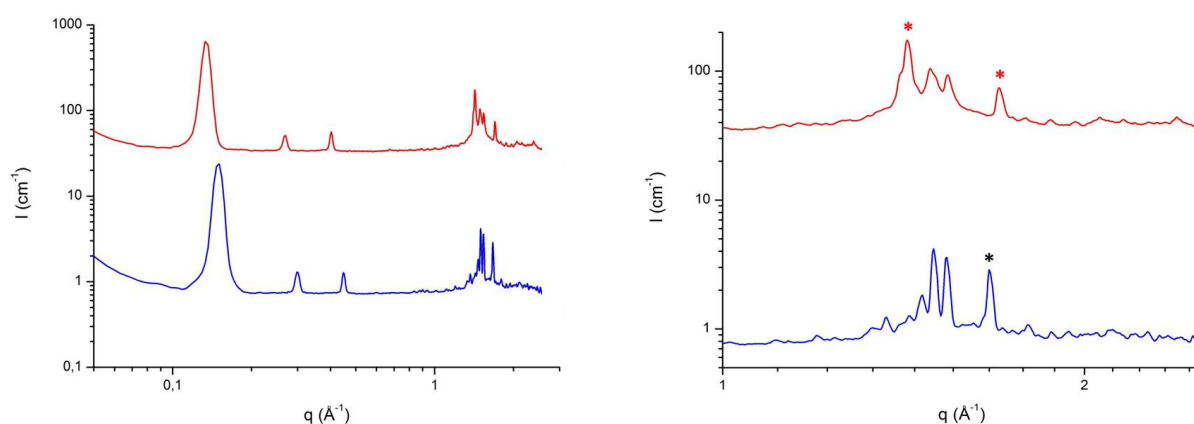


FIGURE II.23 – Courbes SAXS/WAXS du mélange 1/1 à différentes températures, autour de la transition observé en DSC. A gauche : courbe sur toute la gamme de vecteur d'onde accessible. A droite : zoom sur la partie WAXS (* : pics caractéristiques de la phase lamellaire mixte à $T < 70^\circ\text{C}$, * : pics caractéristiques de la phase lamellaire mixte à $T > 70^\circ\text{C}$). A température ambiante (en bleu) et à 80°C (en rouge, multiplié par 50).

L'analyse DSC du mélange 1/6, dont le rapport CTAB/MA est identique à celui des mélanges permettant de préparer des microémulsions, montre deux transitions de phase, vers 52°C et 70°C. Les courbes SAXS/WAXS de ce mélange (Figure II.24) ont donc été enregistrées à température ambiante, entre les deux transitions (à 60°C) et au-delà de la seconde transition (à 80°C).

A température ambiante, les deux séries de pics de Bragg (acide myristique et complexe équimolaire) sont présentes. A 60°C, entre les deux transitions observées en DSC, les pics de Bragg correspondants au complexe équimolaire sont toujours présents alors que ceux correspondants à l'acide myristique disparaissent et la ligne de base est déformée par les deux bosses larges de l'acide myristique liquide. A 80°C, au-delà de la seconde transition, les pics de Bragg sont déplacés de la même manière que pour le mélange 1/1 et la ligne de base est toujours déformée par le signal de l'acide myristique liquide.

Lors du chauffage du mélange 1/6, il y a donc d'abord fusion de la phase acide myristique seul puis dilatation du complexe 1/1.

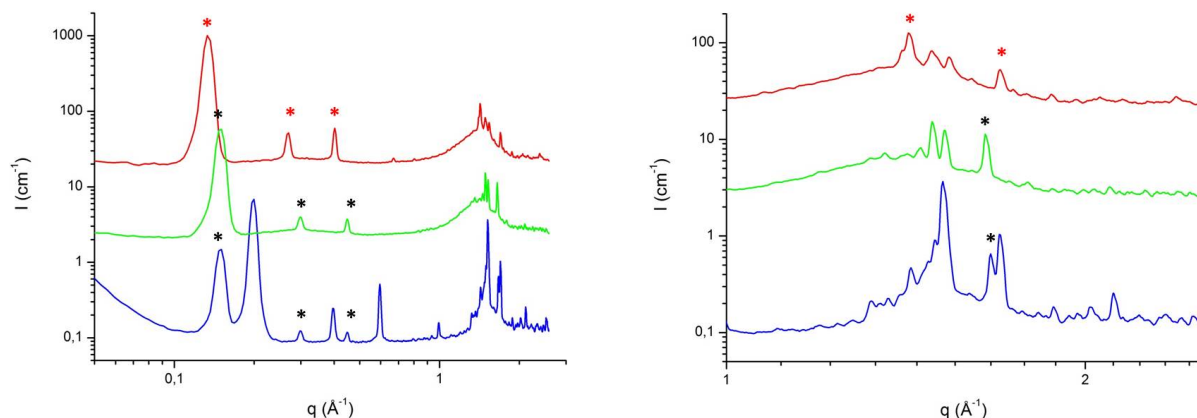


FIGURE II.24 – Courbes SAXS/WAXS du mélange 1/6 à différentes températures, autour des transitions observées en DSC : à température ambiante (en bleu), à 60°C (en vert, multiplié par 10) et à 80°C (en rouge, multiplié par 100). A gauche : courbes sur toute la gamme de vecteurs d'onde. A droite : Zoom sur la partie WAXS du signal. * : pics caractéristiques de la phase lamellaire mixte à $T < 70^\circ\text{C}$. * : pics caractéristiques de la phase lamellaire mixte à $T > 70^\circ\text{C}$.

L'étude des mélanges d'acide myristique et de CTAB sans eau a permis de mettre en évidence la formation d'un complexe préférentiel équimolaire et la coexistence de ce complexe avec l'acide myristique en excès. Bien qu'elles coexistent, ces deux phases ont des comportements en température indépendants. Le complexe équimolaire est conservé au-delà de sa température de transition, qui correspond à une dilatation des lamelles. Cette étude préliminaire des mélanges binaires d'acide myristique et de CTAB s'avère utile car nous retrouverons le même composé préférentiel, mélange équimolaire d'acide myristique et de CTAB, dans les microémulsions contenant de l'eau.

Association CTA/MA dans les microémulsions

Dans les microémulsions (mélanges acide myristique/CTAB/eau = 70/19/11 en masse), le complexe d'acide myristique et de CTAB devrait former un film continu conducteur de protons. Nous avons déjà montré, avec l'étude de la structure en diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles, que le film de tensioactif est continu car les microémulsions sont bicontinues. Des expériences de DSC et SAXS/WAXS vont nous permettre de montrer que le film est bien composé des deux espèces : acide myristique et CTAB.

La courbe SAXS/WAXS d'une microémulsion à température ambiante (Figure II.25) présente les deux séries de pics de Bragg déjà observées pour les mélanges sans eau. Les pics espacés de $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ correspondent à l'acide myristique seul et les pics espacés de $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ sont caractéristiques d'un complexe équimolaire d'acide myristique et de CTAB. Cela permet de mettre en évidence, à température ambiante, la présence du complexe équimolaire d'acide myristique et de CTAB dans les mélanges permettant de former des microémulsions.

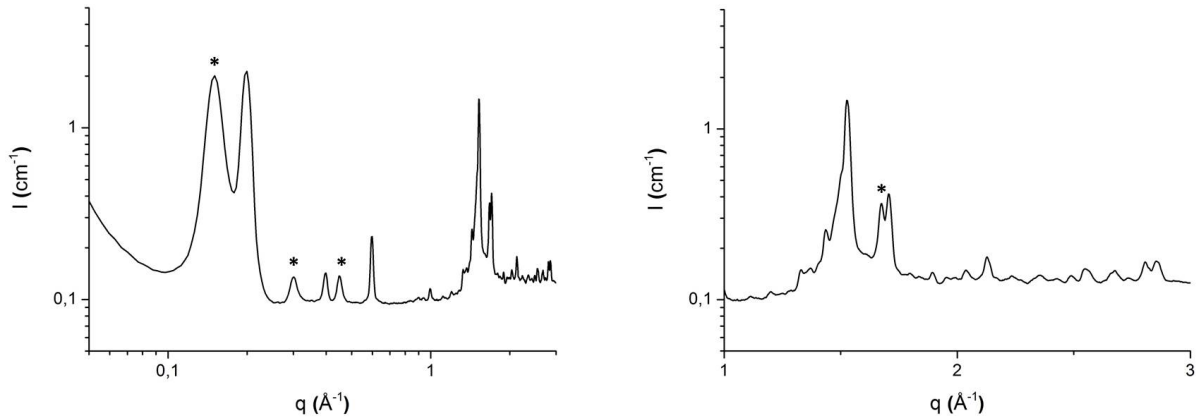


FIGURE II.25 – Courbes SAXS/WAXS d'un mélange acide myristique/CTAB/eau = 70/19/11 en masse, à température ambiante. A gauche : courbes sur toute la gamme de vecteurs d'onde. A droite : Zoom sur la partie WAXS du signal. * : pics caractéristiques de la phase lamellaire mixte à température ambiante.

L'association d'acide myristique et de CTAB à haute température est également mise en évidence grâce à des expériences de DSC. La courbe obtenue (Figure II.26) présente deux transitions de phases, vers 52°C et 70°C. L'allure de cette courbe est très semblable à ce qui a été observé pour le mélange 1/6 (Figure II.21, courbe du milieu). Les deux transitions sont donc attribuées à la fusion de l'acide myristique et à la transition du complexe d'acide myristique et de CTAB qui constitue le film de tensioactif.

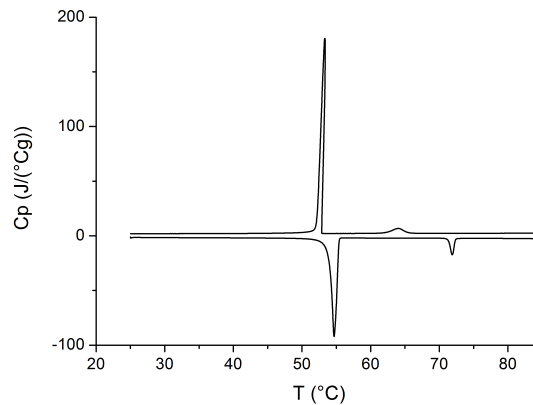


FIGURE II.26 – Courbes obtenue par DSC, à 1°C/min de 25°C à 85°C, d'un mélange acide myristique/CTAB/eau = 70/19/11 en masse, monophasique et isotrope à haute température. Les pics endothermiques sont vers le bas.

L'étude des diagrammes SAXS/WAXS à température ambiante et des courbes de DSC de mélanges qui ont permis de former des microémulsions montre que les phases polaire et apolaire de la microémulsion sont bien séparées par un film mixte de tensioactifs (acide myristique et CTAB). Ce film mixte de tensioactif semble bien présent dans toute la gamme de températures étudiée.

L'association de l'acide myristique et le CTAB a été étudiée dans des mélanges avec eau (microémulsions) et sans eau par des expériences de DSC et de diffusion de rayons X. La formation du complexe

acide myristique/CTAB a été mise en évidence dans tous les échantillons à température ambiante. A plus haute température, la présence du complexe est identifiée grâce à la transition vers 70°C observée en DSC. Les transitions de phase de la microémulsion et leur influence sur la structure du milieu sont étudiées dans la partie suivante.

II.3.3 Etude des transitions de phases dans les microémulsions

La courbe obtenue en DSC (Figure II.26) pour les microémulsions (mélanges MA/CTAB/eau = 70/19/11 en masse) montre deux transitions de phase : la première vers 52°C et la seconde vers 70°C. Des transitions semblables ont été observées pour le mélange sans eau 1/6 (Figure II.21, courbe bleue). L'étude SAXS/WAXS de ce mélange sans eau a permis de mettre en évidence des changements de structure associés aux transitions de phase observées en DSC.

L'étude SAXS/WAXS à différentes températures des mélanges permettant de former des microémulsions est présentée sur la Figure II.27. A température ambiante, les pics de Bragg indiquent la présence des deux phases lamellaires mises en évidence dans la partie précédente : complexe acide myristique/CTAB et acide myristique seul. Les pics de Bragg disparaissent lors du passage de la première température de transition, vers 52°C. En effet, la courbe enregistrée à 60°C est constituée de deux bosses larges : la première est caractéristique de la microémulsion et la seconde d'un ordre liquide, des molécules [68]. Le passage au-dessus de la seconde température de transition, vers 70°C, n'est associé à aucun changement dans les courbes SAXS/WAXS, il n'y a donc pas de changement de structure détectable associé à la seconde transition.

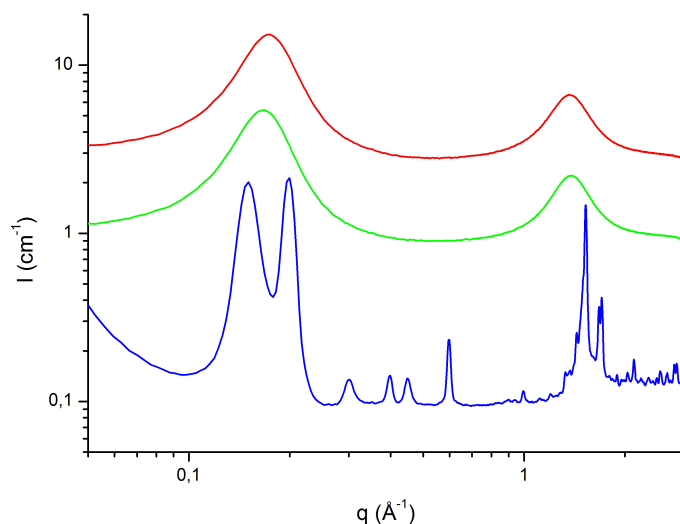


FIGURE II.27 – Courbes SAXS/WAXS d'un mélange acide myristique/CTAB/eau = 70/19/11 en masse, à différentes températures, autour des transition détectées en DSC. A température ambiante (en bas, en bleu), à 60°C (au milieu, en vert, multiplié par 5), à 80°C (en haut, en rouge, multiplié par 15).

La transition à 70°C dans les microémulsions n'est donc pas associée à un changement de structure, bien que, dans les mélanges sans eau, cette transition soit associée à une dilatation de la phase lamellaire mixte et une modification des pics de Bragg dans la partie WAXS, vers 1,5 Å⁻¹. Des expériences de

spectroscopie infrarouge ont été réalisées en collaboration avec Christophe Déjugnat, au Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP), à Toulouse. Le spectre infrarouge d'un mélange de type microémulsion (MA/CTAB/eau = 70/19/11 en masse) a été enregistré tous les 5°C, de 25°C à 80°C (Figure II.28). Trois faisceaux de courbes apparaissent sur la figure, ils correspondent au mélange avant la première transition (courbes bleues), entre les deux transitions (courbes vertes) et au-delà de la seconde transition (courbes rouges). Les trois faisceaux de courbes sont visibles sur le spectre entier (Figure II.28, à gauche) et en particulier dans la zone des liaisons carbonyles C=O (Figure II.28, à droite), autour de 1700 cm⁻¹.

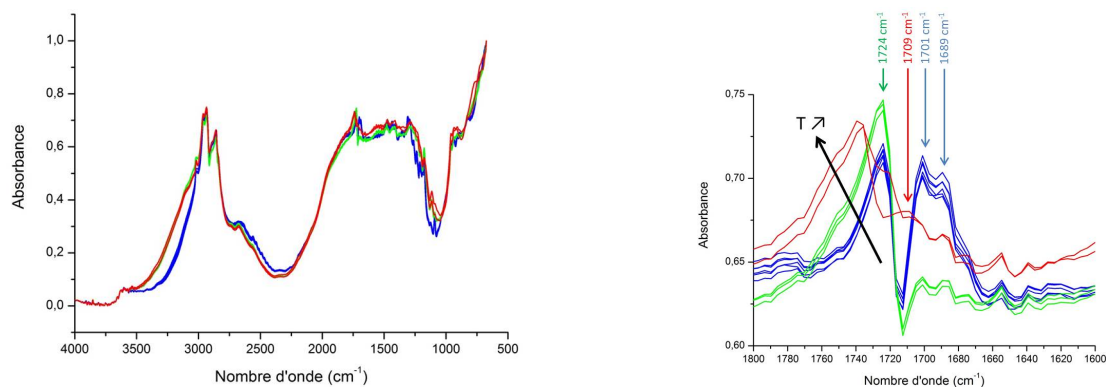


FIGURE II.28 – Spectre infrarouge d'une mélange ternaire, acide myristique/CTAB/eau = 70/19/11 en masse, à différentes températures (de 25°C à 80°C). Trois faisceaux de courbes sont obtenus : courbes bleues de 25°C à 50°C, courbes vertes de 55°C à 65°C et courbes rouges de 70°C à 80°C. A gauche : spectres de 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹. A droite : zoom sur les bandes caractéristiques des liaisons carbonyles C=O, autour de 1700 cm⁻¹. Les flèches indiquent les bandes caractéristiques des trois séries de courbes.

L'attribution des différentes bandes infra-rouge a été faite par analogie aux mélanges d'acide myristique et de myristate de sodium étudiés par Wen et Franses [69]. En particulier, dans la zone correspondant aux liaisons C=O (vers 1700 cm⁻¹), la bande majoritaire de l'acide myristique seul se situe vers 1698 cm⁻¹. Elle est associée à la formation de dimères cycliques via les fonctions acide carboxylique de l'acide myristique. Dans les mélanges d'acide myristique et de myristate de sodium, plus les mélanges sont riches en acide myristique, plus les bandes observées se décalent vers les grands nombres d'onde. Les auteurs attribuent ce déplacement des bandes à un changement des interactions entre les têtes polaires : le nombre de liaisons hydrogène entre les différentes espèces est d'autant plus faible qu'il y a peu d'acide myristique dans les échantillons.

Il est possible de déconvoluer les différentes bandes observées dans la zone des doubles liaisons C=O, et de suivre ainsi l'évolution de leur surface en fonction de la température (Figure II.29). En particulier, l'évolution des bandes caractéristiques indiquées sur la partie droite de la Figure II.28 :

- Les bandes à 1701 cm⁻¹ et 1689 cm⁻¹ correspondent à des dimères d'acide myristique, majoritaires à l'état solide, en-dessous de 52°C.
- La bande à 1724 cm⁻¹ correspond à un complexe d'acide myristique avec le CTAB, présent majoritairement entre les deux températures de transition (52°C et 70°C).
- La bande à 1709 cm⁻¹ correspond à un second complexe d'acide myristique et de CTAB qui apparaît au-dessus de la seconde température de transition (70°C). Le déplacement, vers les plus

faibles nombres d'onde (de 1724 cm^{-1} à 1709 cm^{-1}), de la bande correspondant aux liaisons carbonyles C=O peut être due à un affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules. L'augmentation de température, qui peut avoir pour effet de casser les liaisons hydrogène, ou d'appauvrir film mixte de tensioactifs en acide myristique, peut être à l'origine du déplacement de la bande carbonyle en infra-rouge observé à haute température (entre 65°C et 70°C).

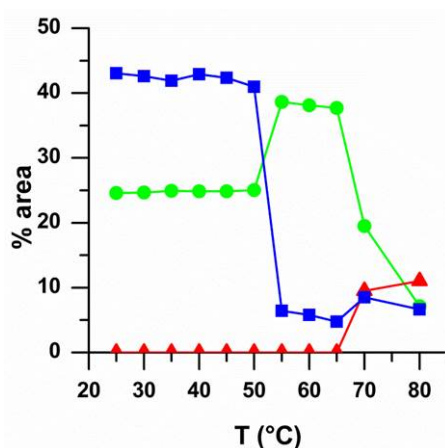


FIGURE II.29 – Evolution de l'aire des bandes caractéristiques de chacun des trois faisceaux de courbes mesurés en spectroscopie infrarouge dans le domaine des liaisons carbonyles C=O. Carrés bleus : aire des bandes de dimères d'acide myristique ($\nu = 1701\text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 1689\text{ cm}^{-1}$). Ronds verts : aire de la bande du premier complexe d'acide myristique et de CTAB ($\nu = 1724\text{ cm}^{-1}$). Triangles rouges : aire de la bande du second complexe d'acide myristique et de CTAB ($\nu = 1709\text{ cm}^{-1}$).

L'étude des spectres infrarouge a permis de confirmer la présence d'acide myristique solide en-dessous de la transition de phase à 52°C et d'une association d'acide myristique et de CTAB, qui forme le film tensioactif, au-dessus de cette transition. La transition vers 70°C ne correspond pas à un changement de structure du milieu mais à un appauvrissement du film tensioactif en acide myristique, dû à la rupture de liaisons hydrogène à l'intérieur du film. L'enthalpie de la transition à 70°C est de 13 kJ par mole de chaîne carbonée dans le complexe acide myristique/CTAB, ce qui est cohérent avec les valeurs habituellement rapportées pour les liaisons hydrogène dans les acides gras [70] et conforte l'interprétation du déplacement de la bande carbonyle observé sur les spectres infrarouge.

L'acide myristique forme à la fois la phase apolaire de la microémulsion et une partie du film tensioactif qui sépare les phases polaire et apolaire. Les molécules d'acide myristique libérées du film lors de la transition vers 70°C viennent enrichir la phase apolaire qui est déjà largement majoritaire dans la microémulsion. Il n'est donc pas surprenant que la structure soit faiblement affectée par cette transition.

La transition à 52°C correspond à la fusion de l'acide myristique. En-dessous de cette température, le mélange est formé de deux phases lamellaires : l'une composée uniquement d'acide myristique et la seconde – phase lamellaire mixte – composée d'acide myristique, de CTAB et d'eau. Cette phase lamellaire mixte a les mêmes propriétés (pics de Bragg à $\Delta q = 0,15\text{ \AA}^{-1}$ observés en SAXS/WAXS à température ambiante, Figures II.25 et II.20, et transition à 70°C observée en DSC, Figures II.26 et II.21) que les mélanges équimolaires d'acide myristique et de CTAB sans eau mais sa cristallisation est provoquée par la cristallisation de l'acide myristique. En effet, lors de la fusion de l'acide myristique,

à 52°C, il y a une perte de l'ordre à longue distance mais les têtes d'acide myristique et de CTAB qui étaient associées à l'état solide restent liées pour former le film mixte de tensioactif. La perte d'ordre à longue distance observée au-dessus de 52°C est médiée par l'eau car elle n'est pas observée dans les mélanges binaires d'acide myristique et de CTAB sans eau.

Des images de microscopie optique et confocale (Figure II.30) ont été réalisées sur des mélanges dont l'eau (phase polaire) est remplacée par une solution à 10 $\mu\text{mol/L}$ de Rhodamine-6G, ce qui permet de visualiser sélectivement la phase mixte contenant de l'eau, du CTAB et de l'acide myristique. Les images obtenues permettent en effet de mettre en évidence la ségrégation entre les cristaux d'acide myristique seul et les cristaux de phase lamellaire mixte. L'acide myristique seul forme des zones sombres en microscopie confocale et brillantes en microscopie optique en forme de plaquettes. La phase lamellaire mixte contient la Rhodamine-6G et est donc visible en microscopie confocale sous forme de zones fluorescentes en forme d'aiguilles.

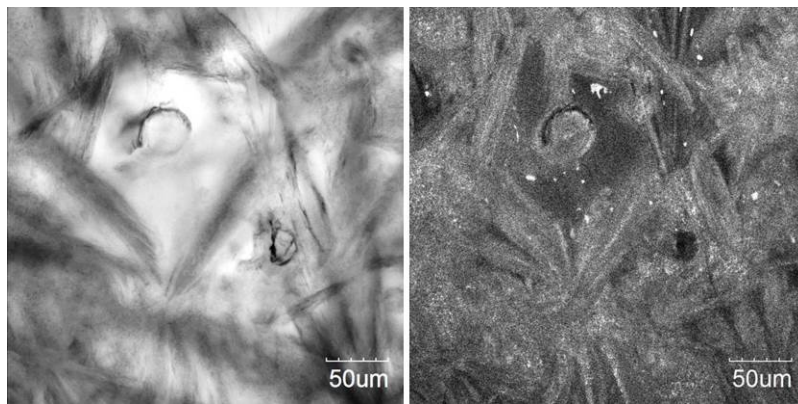


FIGURE II.30 – Microscopie optique (à gauche) et confocale (à droite) d'une microémulsion à température ambiante. L'eau est remplacée par une solution de Rhodamine-6G à 10 $\mu\text{mol/L}$ dans l'eau.

L'étude par microscopie optique et confocale permet de confirmer la ségrégation entre une phase d'acide myristique pur et une phase lamellaire mixte, déjà observée sur les courbes SAXS/WAXS (Figure II.25) et renseigne sur leur morphologie. La structure de la microémulsion de départ est donc détruite par la cristallisation de l'acide myristique à température ambiante.

Plusieurs essais de refroidissement rapide ont été réalisés, dans des capillaires de 1 mm de diamètre préalablement chauffés à 60°C : à 0°C dans un bain d'eau glacée, dans l'azote liquide et dans un liquide cryogénique utilisé pour la cryo-microscopie (cryo freeze aerosol, L4194, Agar). Les solides obtenus ont tous un aspect blanc et les courbes SAXS (Figure II.31) montrent que la cristallisation n'a pas pu être évitée. En effet, quelle que soit la vitesse de trempe, les courbes obtenues en SAXS sont identiques et sont constituées des deux séries de pics de Bragg de l'acide myristique et de la phase lamellaire mixte acide myristique/CTAB/eau.

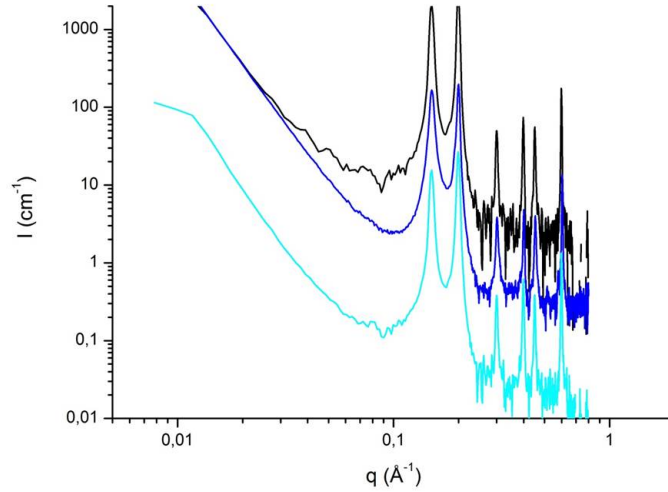


FIGURE II.31 – Courbe SAXS de microémulsions à température ambiante obtenues avec différentes vitesses de refroidissement. De haute en bas : refroidissement dans un bain d'eau glacée (courbe noire, multipliée par 100), refroidissement dans l'azote liquide (courbe bleue, multipliée par 25), et refroidissement dans un liquide cryogénique (courbe bleu clair)

La ségrégation des mélanges en deux phases lamellaires est observée quelle que soit la méthode de refroidissement. Dans la littérature, un comportement similaire est observé lors de la congélation de solutions colloïdales (Figure II.32) [71] : il se produit une ségrégation entre une phase riche en nanoparticules et des cristaux de solvant pur ce qui permet de former des matériaux nanostructurés [72].

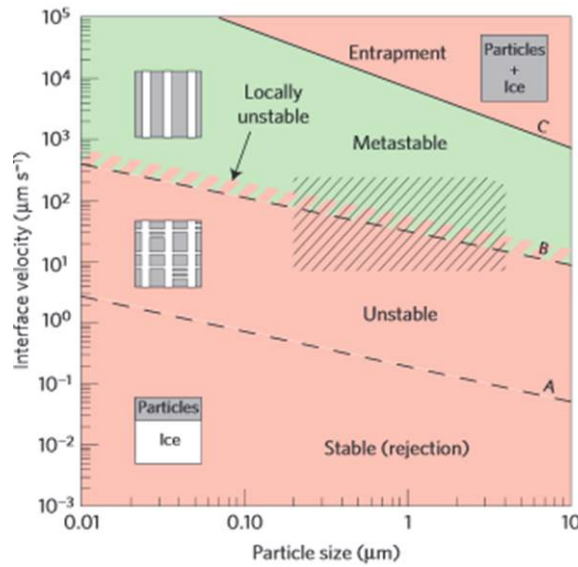


FIGURE II.32 – Influence de la vitesse du front de solidification sur la structure de solutions colloïdales. A faible vitesse, l'interface liquide/solide est plane et toutes les particules sont rejetées. L'interface devient instable lorsque la vitesse de refroidissement augmente, il y a alors une situation de surfusion créée par le mouvement Brownien des particules à proximité du front de solidification. Des matériaux nanostructurés ont été obtenus dans la zone verte du diagramme. Au-dessus d'une vitesse critique, toutes les particules sont piégées à l'intérieur de la glace. Figure extraite de l'article de Deville et al. [71]

La morphologie des matériaux formés après solidification d’une solution colloïdale dépend à la fois de la vitesse du front de refroidissement et de la taille des particules (Figure II.32). Pour qu’il n’y ait pas de changement de la structure du liquide après solidification, il faut des vitesses de front rapide (supérieure à 1 mm/s) et de grosses particules (à partir de 0,1 μm). Dans le cas des mélanges d’acide myristique, de CTAB et d’eau que nous étudions, la vitesse du front de solidification de l’acide myristique est de l’ordre de 20 $\mu\text{m/s}$ [73], et les domaines sont de taille nanométrique, les échantillons étudiés se trouvent donc dans une partie instable du diagramme. Dans cette partie du diagramme, les auteurs prévoient la formation d’objets anisotropes, ce qui est vérifié avec la formation d’aiguilles dans le cas des mélanges que nous étudions (Figure II.30).

En extrapolant à des tailles de l’ordre du nanomètre dans le diagramme présenté par Deville (Figure II.32), il faudrait que le front de solidification ait une vitesse de l’ordre de 1 m/s pour qu’il n’y ait pas de changement de structure entre l’état liquide et l’état solide. Cette vitesse ne paraît pas possible à atteindre pour le refroidissement d’un matériau massif comme celui que nous souhaitons préparer.

Dans cette partie, nous avons montré que les mélanges monophasiques et isotropes sont bien des microémulsions bicontinues au-dessus de 52°C. De plus le film de tensioactifs qui sépare les phases polaires et apolaires est composé de CTAB et d’acide myristique, ce qui devrait permettre la conduction protonique. L’appauvrissement du film en acide myristique au-dessus de 70°C n’a pas d’influence sur la structure du mélange. La cristallisation de l’acide myristique au-dessous de 52°C détruit la structure de la microémulsion. La comparaison avec un modèle de congélation de solutions colloïdales a permis de montrer qu’il faudrait des vitesses de front 10^6 fois supérieures à ce que nous avons étudié pour pouvoir conserver la structure de la microémulsion à l’état solide. Il est éventuellement possible de refroidir des films minces à cette vitesse mais ce n’est pas envisageable pour des matériaux massifs.

Il est donc impossible, avec ce système de conserver la structure de la microémulsion à l’état solide.

II.4 Etude du domaine monophasique anisotrope

Deux domaines monophasiques ont été mis en évidence lors de l’étude du diagramme de phases. Le premier concerne des échantillons monophasiques et isotropes qui ont été étudiés dans la partie précédente. Le second concerne des échantillons monophasiques et anisotropes qui vont maintenant être étudiés. Les échantillons de cette zone pourraient être intéressants pour la conduction protonique car leur conductivité devrait dépendre de la direction de la mesure : pour des phases lamellaires par exemple, une valeur de conductivité importante devrait être mesurée le long des lamelles alors que la conductivité perpendiculairement aux lamelles devrait être plus faible. De plus, les structures observées dans les échantillons anisotropes sont plus grandes que les structures observées dans les échantillons isotropes à 60°C, il devrait donc être possible de garder la structure observée à haute température dans le solide à température ambiante.

Cette partie commence par un rappel du diagramme de phases des mélanges d’acide myristique, de CTAB et d’eau avec en particulier la présentation des échantillons qui seront étudiés par la suite. L’étude des échantillons anisotropes à haute température par diffusion de neutrons aux petits angles sera ensuite présentée. Dans un dernier paragraphe, le comportement thermique des échantillons anisotropes sera étudié et comparé à celui des échantillons isotropes étudiés précédemment.

II.4.1 Position des échantillons anisotropes dans le diagramme de phases

L'anisotropie des échantillons a été détectée, lors de la construction du diagramme de phases, en les plaçant entre un polariseur et un analyseur croisés (Figure II.33).

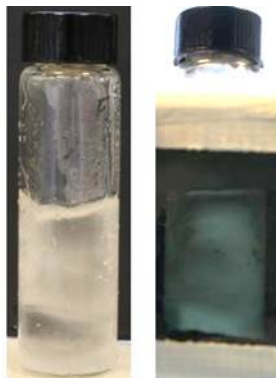


FIGURE II.33 – Photo d'un échantillon anisotrope en lumière directe (à gauche) et entre polariseurs croisés (à droite).

Les échantillons pour lesquels une partie de la lumière traverse le dispositif sont anisotropes. Les échantillons anisotropes se situent dans une partie riche en CTAB du diagramme de phases (Figure II.34), ils contiennent plus de 25% en masse de CTAB.

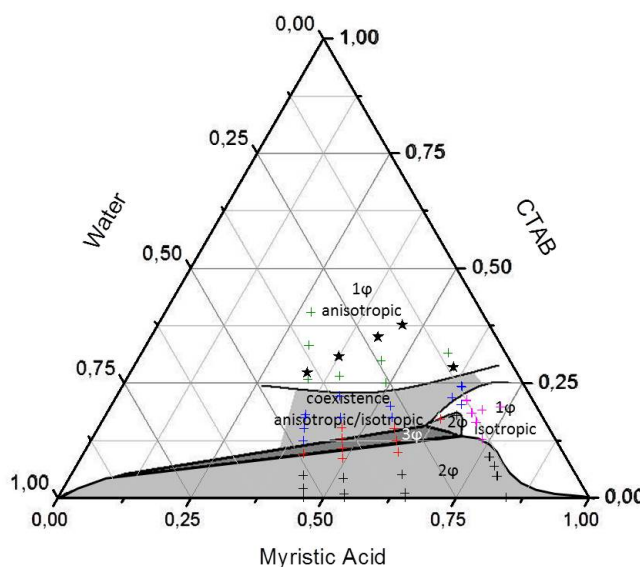


FIGURE II.34 – Diagramme ternaire du système acide myristique/CTAB/eau à 60°C (Figure II.10). Les étoiles symbolisent les échantillons anisotropes étudiés dans la suite de cette partie.

La structure et le comportement thermique des échantillons symbolisés par des étoiles dans la Figure II.34 sont étudiés dans la suite de cette partie. Leur composition est résumée dans le Tableau II.5.

Echantillon	MA	CTAB	Eau
W/O = 0,3	0,46	0,38	0,16
W/O = 0,44	0,43	0,35	0,22
W/O = 0,72	0,37	0,31	0,32
W/O = 1	0,33	0,27	0,4
L	0,6	0,29	0,11

TABLE II.5 – Composition (fractions massiques) des mélanges d'acide myristique, de CTAB et d'eau anisotropes à 60°C étudiés dans la suite de cette partie

Les échantillons W/O = 0,3, W/O = 0,44, W/O = 0,72 et W/O = 1 sont situés sur une ligne de dilution par l'eau : le rapport MA/CTAB est constant (MA/CTAB = 1,2 en masse = 2 en mol), seule la quantité d'eau change. La composition de l'échantillon L est telle que le rapport MA/eau est identique à ce qu'il y avait dans les systèmes monophasiques et isotropes étudiés précédemment, seule la quantité de CTAB est plus grande pour être dans la zone anisotrope du diagramme de phases.

II.4.2 Etude de quelques échantillons anisotropes à haute température

Les échantillons anisotropes présentés précédemment ont été étudiés par diffusion de neutrons aux petits angles. Pour cela, l'acide myristique a été partiellement remplacé par de l'acide myristique deutérié tout en conservant les fractions molaires des différentes espèces. La fraction massique d'acide myristique deutérié par rapport à l'acide myristique hydrogéné est 75/25.

Echantillon	H ₂ O	myrH	myrD	CTAB
W/O = 0,3	0,16	0,12	0,36	0,36
W/O = 0,44	0,21	0,11	0,34	0,34
W/O = 0,72	0,31	0,01	0,3	0,3
W/O = 1	0,38	0,09	0,27	0,26
L	0,11	0,15	0,47	0,27

TABLE II.6 – Composition (fractions massiques) des mélanges d'acide myristique, de CTAB et d'eau anisotropes à 60°C étudiés par diffusion de neutrons aux petits angles

Les différents échantillons (Tableau II.6) ont été étudiés à 66°C, au-dessus de la température de fusion de l'acide myristique. Les courbes obtenues sont constituées de pics de Bragg, ce qui est attendu pour des échantillons anisotropes (Figures II.35 et II.36). La position des pics et en particulier le rapport entre leur vecteur d'onde permettent de déterminer la structure des échantillons.

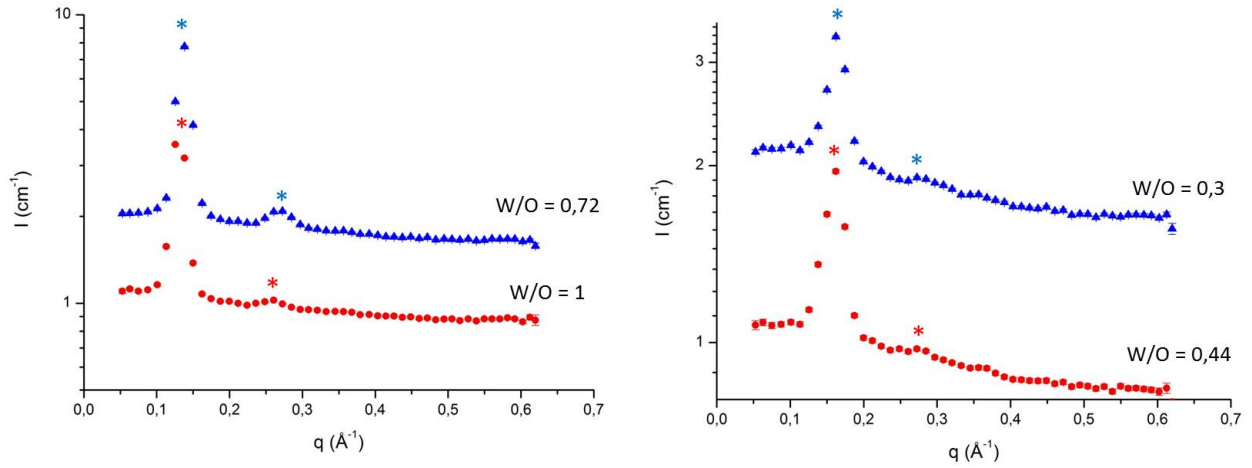


FIGURE II.35 – Courbes SANS obtenues, à 66°C, pour les échantillons anisotropes sur la ligne de dilution par l'eau. A gauche : échantillons riches en eau (ronds rouges : $W/O = 1$ et triangles bleus : $W/O = 0,72$, multiplié par 2). A droite : échantillons pauvres en eau (ronds rouges : $W/O = 0,44$ et triangles bleus : $W/O = 0,3$, multiplié par 2). Les * indiquent la position des deux premiers pics de Bragg de chaque courbe.

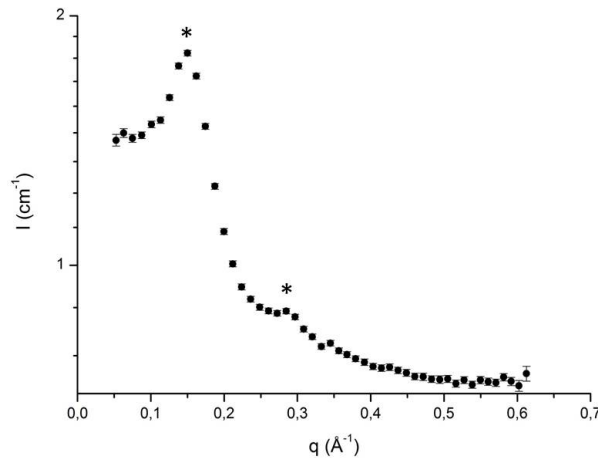


FIGURE II.36 – Courbe SANS obtenue pour l'échantillon L à 66°C. Les * indiquent la position des deux premiers pics de Bragg de la courbe.

Les courbes SANS ont permis de mettre en évidence deux types de structure (Figure II.37) :

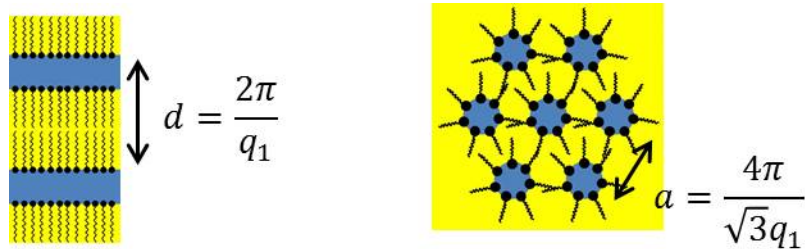


FIGURE II.37 – Schéma d'une structure lamellaire (à gauche) et hexagonale inverse (à droite) avec leur distance caractéristique.

- Une structure lamellaire formée d'une alternance de phases polaire et apolaire séparées par une

monocouche de tensioactif. Sur les courbes SANS, la phase lamellaire est caractérisée par des pics également espacés ($\frac{q_2}{q_1} = 2$).

- Une structure hexagonale inverse formée de cylindres de phase polaire disposés selon un réseau hexagonal dans une phase apolaire continue. Sur les courbes SANS, la phase hexagonale inverse est caractérisée par $\frac{q_2}{q_1} = \sqrt{3} \approx 1,73$.

Les données permettant de caractériser la structure des échantillons à partir de l'étude des pics de Bragg sont résumées dans le Tableau II.7.

Echantillon	q_1	q_2	$\frac{q_2}{q_1}$	Structure	Taille caractéristique
W/O = 0,3	0,16	0,27	1,69	Hexagonale inverse	$a = 45 \text{ \AA}$
W/O = 0,44	0,16	0,27	1,69	Hexagonale inverse	$a = 45 \text{ \AA}$
W/O = 0,72	0,14	0,27	1,93	Lamellaire	$d = 44,9 \text{ \AA}$
W/O = 1	0,13	0,25	1,92	Lamellaire	$d = 48 \text{ \AA}$
L	0,15	0,28	1,87	Lamellaire	$d = 42 \text{ \AA}$

TABLE II.7 – *Caractérisation de la structure des mélanges anisotropes étudiés en SANS*

La structure des échantillons à 66°C dépend de leur composition. Les mélanges situés sur la ligne de dilution et contenant peu d'eau (W/O = 0,3 et W/O = 0,44) ont une structure hexagonale inverse avec une taille caractéristique de 45 Å. Leur taille caractéristique ne semble pas dépendre de la quantité d'eau dans le mélange. Il est possible que l'ajout d'eau provoque un allongement des cylindres qui forment la structure hexagonale, sans changer l'organisation des cylindres les uns par rapport aux autres. Lorsque de l'eau est ajoutée (échantillon W/O = 0,72), la structure devient lamellaire avec une distance caractéristique de 45 Å. Une nouvelle augmentation de la quantité d'eau (W/O = 1) provoque un gonflement de la phase lamellaire dont la taille caractéristique devient 48 Å. Sur la ligne de dilution étudiée, il semble donc que la quantité d'eau impose la structure des mélanges à 60°C.

L'échantillon L, qui n'est pas sur la ligne de dilution est lamellaire avec une taille caractéristique de 42 Å. Les échantillons contenant environ 30% en masse de CTAB (W/O = 1, W/O = 0,72 et L) sont tous lamellaires, quelles que soient les fractions d'eau et d'acide myristique. Les échantillons de structure hexagonale inverse sont plus riches en CTAB. Il semble donc que, dans la partie anisotrope du diagramme de phases, la structure à 60°C est en grande partie imposée par la quantité de CTAB. L'étude d'autres échantillons dans cette zone du diagramme de phases permettrait de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Les mélanges monophasiques et anisotropes se situent dans une zone riche en CTAB (fraction massique de CTAB supérieure à 25%) du diagramme de phases à 60°C. A cette température, leur structure semble essentiellement imposée par la quantité de CTAB contenue dans les échantillons. Par analogie avec l'étude des mélanges monophasiques et isotropes, il est très probable qu'une partie de l'acide myristique des échantillons s'associe au CTAB pour former le film tensioactif. Cette hypothèse est confirmée par l'étude, par DSC et spectroscopie infrarouge, du comportement en température des échantillons anisotropes et sa comparaison avec celui des mélanges isotropes.

II.4.3 Comportement thermique des mélanges anisotropes à haute température

Les échantillons anisotropes (préparés avec des espèces hydrogénées uniquement, Tableau II.5) ont été étudiés par DSC. Pour plus de clarté, seule la partie correspondant au chauffage est représentée sur les courbes obtenues par DSC à 0,1 °C/min (Figure II.38). Les deux pics, situés à $T = 52^{\circ}\text{C}$ et $T = 70^{\circ}\text{C}$, sont identiques à ceux observés lors de l'étude par DSC des échantillons isotropes (Figure II.26) et des échantillons sans eau (Figure II.21). Le premier pic, vers 52°C , est attribué à la fusion de l'acide myristique et le second, vers 70°C , est attribué à une réorganisation du film mixte de tensioactifs. L'étude par DSC des échantillons anisotropes permet de montrer l'association d'acide myristique et de CTAB pour former un film mixte de tensioactifs. Le film mixte de tensioactifs semble donc se former dans tous les mélanges monophasiques isotropes et anisotropes étudiés.

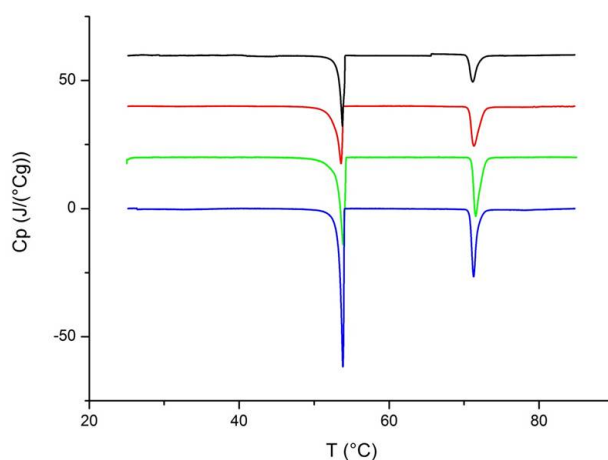


FIGURE II.38 – Courbes DSC obtenues lors du chauffage à 0,1 °C/min des échantillons anisotropes sur la ligne de dilution. De bas en haut : $W/O = 0,3$ en bleu, $W/O = 0,44$ en vert (décalée de 20 J/(°Cg) vers le haut), $W/O = 0,72$ en rouge (décalée de 40 J/(°Cg) vers le haut) et $W/O = 1$ en noir (décalée de 60 J/(°Cg) vers le haut).

Les échantillons anisotropes ont été étudiés par spectroscopie infrarouge à différentes températures, de 25°C à 80°C , de la même façon que l'échantillon monophasique isotrope (Figure II.28). Seul un zoom dans la partie des doubles liaisons C=O (autour de 1700 cm^{-1}) est présenté pour chaque échantillon anisotrope (Figure II.39) car c'est la partie dans laquelle le signal correspondant aux différentes transitions est observé. De la même façon que ce qui avait été observé lors de l'étude par spectroscopie infrarouge des mélanges isotropes à 60°C (Figure II.28), trois faisceaux de courbes sont observés sur tous les spectres, chaque faisceau correspond aux températures avant la première transition de phase (courbes bleues, $T < 52^{\circ}\text{C}$), entre les deux transitions de phase (courbes vertes, $52^{\circ}\text{C} < T < 70^{\circ}\text{C}$) et au-dessus de la seconde transition (courbes rouges, $T > 70^{\circ}\text{C}$). Les bandes caractéristiques des dimères d'acide myristique (1701 cm^{-1} et 1689 cm^{-1}) sont majoritaires à basse température, la bande caractéristique du premier complexe MA/CTAB (1724 cm^{-1}) est majoritaire pour les températures intermédiaires et la bande caractéristique du second complexe MA/CTAB (1709 cm^{-1}) apparaît à haute température.

Les températures des courbes en bleu clair (50°C) et en rose (70°C) sont très proches des températures de transitions, ce qui explique que, dans certains cas, les spectres infrarouge correspondant sont intermédiaires entre deux faisceaux de courbes. Cela est particulièrement visible sur la courbe du

mélange W/O = 1 (en haut à gauche de la Figure II.39) pour la première transition et sur la courbe du mélange W/O = 0,3 (en bas à droite de la Figure II.39) pour la seconde transition.

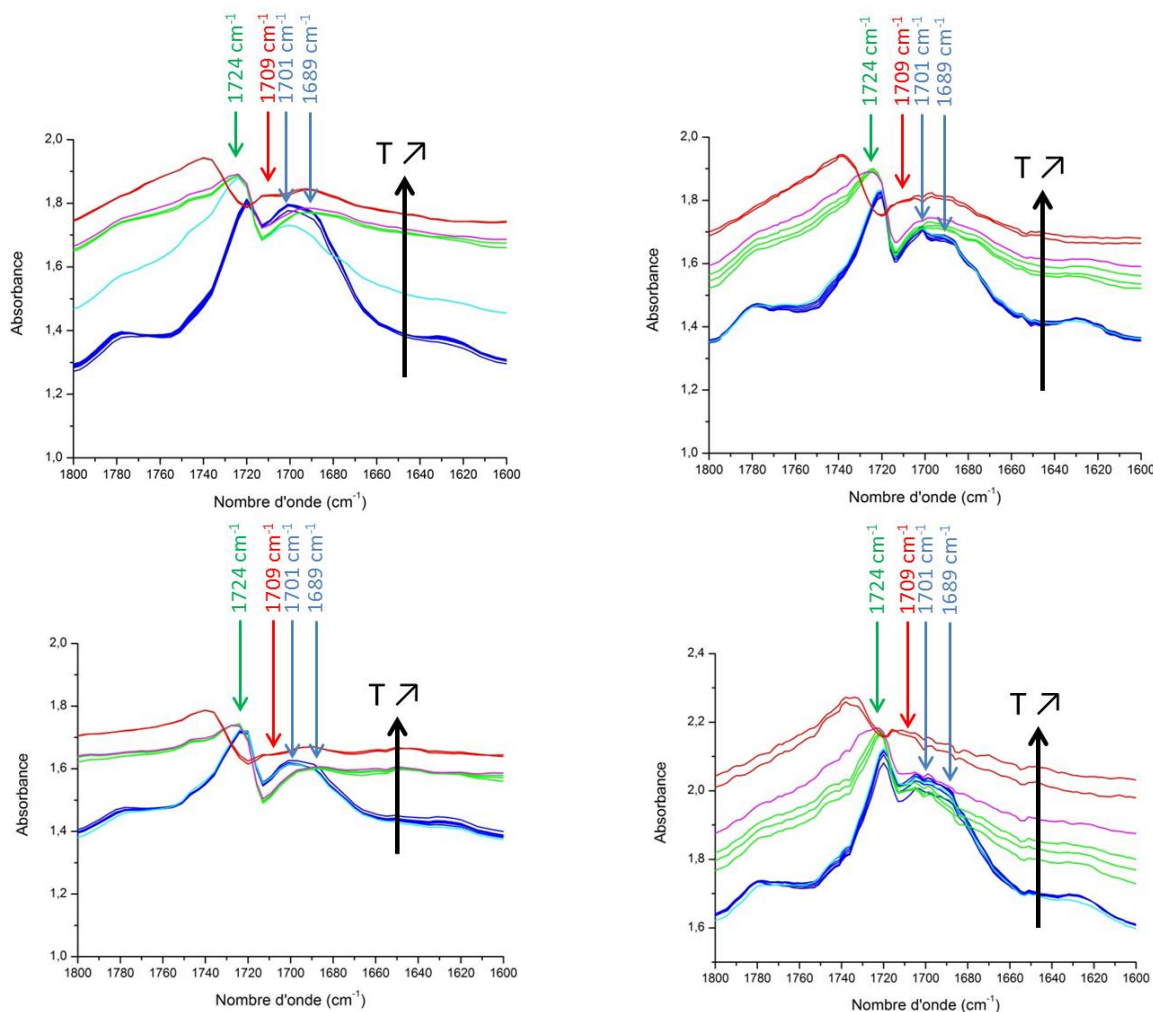


FIGURE II.39 – Spectres infrarouge dans la zone des doubles liaisons $C=O$ des échantillons anisotropes sur la ligne de dilution par l'eau entre $25^{\circ}C$ et $80^{\circ}C$, par pas de $5^{\circ}C$. En haut, à gauche : $W/O = 1$. En haut, à droite : $W/O = 0,72$. En bas, à gauche : $W/O = 0,44$. En bas, à droite : $W/O = 0,3$. Courbes bleues entre $25^{\circ}C$ et $45^{\circ}C$, courbe bleu clair à $50^{\circ}C$, courbes vertes entre $55^{\circ}C$ et $65^{\circ}C$, courbe rose à $70^{\circ}C$, courbes rouges entre $75^{\circ}C$ et $80^{\circ}C$. Les bandes caractéristiques des dimères d'acide myristique (1701 cm^{-1} et 1689 cm^{-1}), et des deux complexes (1724 cm^{-1} et 1709 cm^{-1}) observés dans les mélanges isotropes sont indiquées par les flèches.

Les résultats obtenus par DSC et spectroscopie infrarouge pour les mélanges anisotropes sur la ligne de dilution par l'eau sont très semblables aux résultats obtenus pour les échantillons monophasiques et isotropes étudiés dans la partie précédente. En particulier, la formation du film mixte d'acide myristique et de CTAB et son comportement en température ne dépendent pas de la composition globale du mélange ni de sa structure.

Les échantillons monophasiques et anisotropes étudiés dans cette partie ont une structure hexagonale inverse ou lamellaire à $60^{\circ}C$. L'enrichissement en CTAB et l'appauvrissement en eau permettent de passer de la structure lamellaire à la structure hexagonale inverse.

Tous les échantillons monophasiques et anisotropes à 60°C ont un comportement en température identique d'après les expériences de DSC et de spectroscopie infrarouge. En particulier, ce comportement est aussi semblable à celui des échantillons monophasiques et isotropes étudiés dans la partie précédente.

II.5 Conclusion sur les mélanges MA/CTAB/H₂O

Les mélanges d'acide myristique, de CTAB et d'eau ont été étudiés dans le but de préparer des microémulsions solidifiées avec des propriétés de conduction protonique intéressantes. Pour cela, il est nécessaire de préparer, à haute température, une microémulsion bicontinue dont le film de tensioactif est conducteur protonique. Le refroidissement de la microémulsion devait permettre d'obtenir un matériau solide dont la structure est identique à celle de la microémulsion de départ.

L'étude du diagramme de phases des mélanges d'acide myristique, de CTAB et d'eau a permis de mettre en évidence deux zones d'échantillons monophasiques à 60°C (Figure II.10, page 42). La structure et le comportement thermique des échantillons de ces zones monophasiques isotrope et anisotrope ont ensuite été étudiés.

Le film mixte d'acide myristique et de CTAB, conducteur de protons, a été mis en évidence dans tous les échantillons – isotropes, anisotropes et sans eau – étudiés. La réorganisation du film vers 70°C a été observée dans les courbes DSC et spectres infrarouge de tous les échantillons, elle correspond à une rupture des liaisons hydrogène à l'intérieur du film mixte de tensioactifs qui peut être associée à appauvrissement du film en acide myristique. La transformation du film à 70°C est responsable d'une dilatation de la phase lamellaire mixte observée dans les échantillons sans eau (Figure II.23, page 55) mais ne produit aucun changement de structure des échantillons monophasiques et isotropes au-dessus de 52°C car ce sont des microémulsions frustrées (Figure II.27, page 58).

La zone monophasique et isotrope à 60°C est particulièrement intéressante car c'est dans ce domaine que des microémulsions bicontinues ont été observées. En effet, au-dessus de 52°C, les échantillons étudiés dans cette zone ont bien une structure bicontinue. La grande différence de volume entre les phases polaire (eau) et apolaire (huile) indique que ce sont des microémulsions "frustrées" [66]. Les échantillons étudiés sont un des premiers exemples expérimentaux de ce type de microémulsions.

Les liens entre la structure et le comportement en température des microémulsions bicontinues ont été étudiés (Figure II.40). La réorganisation du film mixte de tensioactifs à 70°C n'a pas d'effet sur la structure des mélanges. Lors du refroidissement des microémulsions bicontinues, la cristallisation de l'acide myristique provoque une perte de la structure bicontinue et la cristallisation d'une phase mixte d'acide myristique, de CTAB et d'eau. Des essais de refroidissement rapide n'ont pas permis de figer la structure bicontinue de départ. La comparaison avec la congélation de solutions colloïdales a permis de comprendre qu'une vitesse du front de solidification de l'ordre de 1 m/s, impossible à atteindre pour un matériau massif, serait nécessaire pour conserver la structure de microémulsion à l'état solide. L'étude de ces mélanges a fait l'objet d'un premier article, publié en 2014 dans le journal *Soft Matter* [74]. Cet article (DOI : 10.1039/c4sm00849a) est présenté en Annexe C, page 131 de ce manuscrit.

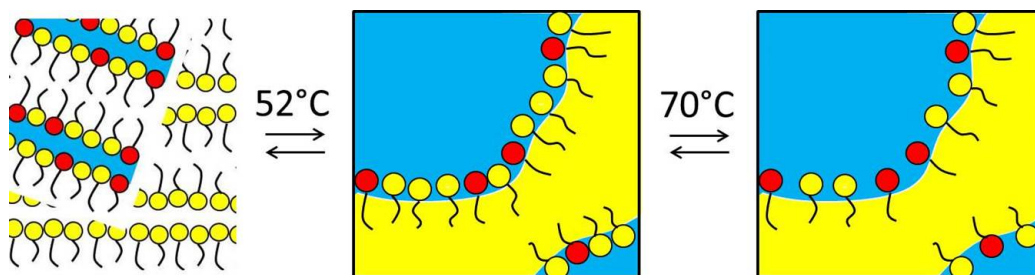


FIGURE II.40 – Schéma résumant l'étude des mélanges monophasiques et isotropes à 60°C. Deux phases lamellaires coexistent à basse température. Au-dessus de 52°C, une microémulsion "frustrée" se forme dont la structure n'est pas affectée par la réorganisation du film mixte de tensioactifs à 70°C. L'eau est représentée en bleu, l'acide myristique (phase apolaire et dans le film) est représenté en jaune et le CTAB est représenté en rouge.

La structure et le comportement en température de mélanges monophasiques et anisotropes à 60°C ont également été étudiés. Des structures hexagonales inverses et lamellaires ont été observées, l'addition d'eau permet de passer d'une structure à l'autre. La structure de ces mélanges est donc imposée par leur composition. Le comportement en température de ces mélanges est identique à celui des mélanges monophasiques et isotropes à 60°C.

Le comportement thermique des mélanges d'acide myristique, de CTAB et d'eau est indépendant de leur structure. Il est imposé par la cristallisation de l'acide myristique en-dessous de 52°C et par la réorganisation du film mixte de tensioactifs à 70°C. Le film mixte de tensioactifs (acide myristique et CTAB) conducteur de protons a été mis en évidence dans tous les échantillons. Des échantillons de structure bicontinue ont été préparés mais la cristallisation de l'acide myristique ne permet pas de conserver, à l'état solide, la structure observée à l'état liquide. Il paraît donc impossible, avec ces composants, de préparer des microémulsions solidifiées avec des propriétés intéressantes de conduction protonique.

Une solution à ce problème est l'utilisation d'une phase apolaire qui ne cristallise pas. Un système contenant une telle phase apolaire est étudié dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Mélanges avec un verre organique

Les mélanges d'acide myristique, de CTAB et d'eau ont permis de préparer des microémulsions bicontinues avec un film mixte de tensioactifs (acide myristique et CTAB) conducteur de protons. Lors de la solidification de ces mélanges, la cristallisation de l'acide myristique n'a pas permis de conserver la structure de l'état liquide dans le solide. Une solution originale à ce problème est l'utilisation d'une phase apolaire solide à température ambiante mais qui ne cristallise pas : un verre.

La première partie de ce chapitre portera sur le choix du nouveau système, dont la phase apolaire est un verre et les tensioactifs sont choisis pour leurs propriétés de conduction protonique. La synthèse et la caractérisation des verres organiques feront l'objet de la deuxième partie du chapitre. La partie suivante sera consacrée à l'étude du diagramme de phases et de la conduction protonique de mélanges de tensioactifs conducteurs protoniques. Enfin, la dernière partie sera consacrée à l'étude des mélanges contenant un verre organique et des tensioactifs conducteurs protoniques.

III.1 Choix du système

La phase apolaire utilisée dans ce second système, pour préparer des microémulsions solidifiées, est un verre particulier, appelé "verre organique" ou "verre moléculaire". Les tensioactifs ont été choisis pour leur propriétés intéressantes de conduction protonique. Le point de fusion de la phase apolaire (verre organique) étant supérieur à 100°C, il sera nécessaire de remplacer l'eau par une autre phase polaire. Les différents composants du second système et leurs propriétés intéressantes sont présentés dans cette partie.

III.1.1 Choix de la phase apolaire : verre organique

Un verre est un composé solide à l'intérieur duquel les molécules n'ont pas d'ordre à longue distance. Le passage de l'état liquide à l'état vitreux est appelé "transition vitreuse" et caractérisé par sa température : T_g . Lors de cette transition, l'ordre des molécules ne change pas (contrairement à ce qu'il se passe lors de la cristallisation), seule leur dynamique est fortement ralentie [75]. Dans le cas de petites molécules, l'état vitreux n'est généralement pas stable et la structure du solide va évoluer jusqu'à atteindre la forme solide la plus stable : le cristal. Ce phénomène a été observé dans le Chapitre II : c'est la formation de cristaux d'acide myristique qui n'a pas permis de conserver, à l'état solide, la structure de la microémulsion obtenue à l'état liquide. La phase apolaire du second système étudié

doit donc être solide mais ne doit pas cristalliser à température ambiante.

Il existe des espèces dont la transition vitreuse est facilement accessible, comme les polymères et les verres inorganiques (oxydes de silice par exemple). Ces espèces sont très répandues et ont été largement étudiées mais ne conviennent pas pour préparer des microémulsions solidifiées. En effet, les verres inorganiques ont des températures de transition vitreuse très élevées (supérieure à 1000°C), il serait difficile de préparer et d'étudier des mélanges, avant solidification, à de telles températures. Les polymères sont une grande famille de composés dans lesquels les températures de transition vitreuse sont très variables. L'inconvénient des polymères est qu'ils sont difficiles à synthétiser et à purifier, même après purification, il reste une grande distribution de masse molaire et donc de taille des molécules dans l'échantillon.

Une alternative aux polymères et aux verres inorganiques est l'utilisation de verres organiques, ou verres moléculaires. Les verres organiques sont de petites molécules qui ne peuvent pas, ou difficilement, s'organiser pour cristalliser, elles forment donc un verre à l'état solide. Beaucoup de verres organiques ont des températures de transition vitreuse en-dessous de 0°C ou très supérieures à l'ambiante (> 100°C), ce qui ne convient pas pour préparer des microémulsions solidifiées à température ambiante pour une utilisation en tant que membrane conductrice de protons. En effet, nous souhaitons préparer et étudier au laboratoire des microémulsions à l'état liquide, il faut donc que la phase apolaire soit liquide à une température qui ne soit pas trop haute, inférieure à 150°C.

Les verres organiques étudiés par l'équipe de Lebel [76] forment une famille de molécules de structure très proche (Figure III.1), dont la température de transition vitreuse varie entre 25°C et 100°C, ce qui devrait convenir pour préparer des microémulsions solidifiées. Un autre avantage de ces verres organiques est qu'ils sont faciles à synthétiser et à purifier en grande quantité. Les molécules synthétisées forment un verre stable à l'état solide. Leur structure (Figure III.1) comporte des fonctions donneuses (atomes d'hydrogène liés à un atome d'azote ou d'oxygène) et acceptrices (atomes d'azote du noyau triazine) de liaisons hydrogène qui permettent aux molécules de former des agrégats. Lebel et al. ont proposé que la structure des molécules n'étant pas plane à cause de l'encombrement stérique dû aux noyaux aromatiques, les agrégats ne contiennent qu'un petit nombre de molécules et ne peuvent pas bien s'organiser pour former un cristal à l'état solide.

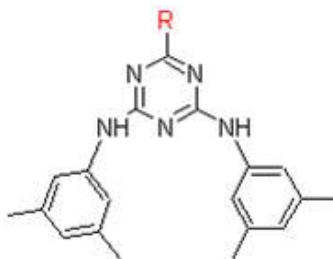


FIGURE III.1 – Structure des verres organiques à base de triazine. *R* représente un groupement latéral qui peut être facilement modifié [77]

Les propriétés physico-chimiques (températures de transition de phase, viscoélasticité...) d'un grand nombre de ces molécules ont été étudiées et rapportées dans plusieurs articles [77] [78]. En particulier, de faibles changements de structure (groupement **R** sur la Figure III.1) influencent fortement les températures de transition vitreuse (entre 25°C et 100°C), de cristallisation et de fusion des molécules (Figure III.2).

R	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
-H	—	—	251 (dec)
-Cl	—	—	191
-CO ₂ H	—	—	143 (dec)
-CO ₂ Me	75	—	—
-CO ₂ Et	62	—	—
-CO ₂ Pr	58	—	—
-CO ₂ ⁱ Pr	57	—	164
-CO ₂ Bu	54	—	—
-CO ₂ ⁱ Bu	51	—	152
-CO ₂ C ₆ H ₁₃	41	117	138
-CO ₂ C ₈ H ₁₇	34	—	122
-CONH ₂	—	—	285 (dec)
-CONHMe	84	—	—
-CONHEt	76	—	—
-CONHPr	63	—	—
-CONH ⁱ Pr	78	—	—
-CONHBu	59	112	170
-CONH ⁱ Bu	72	—	173
-CH ₂ OH	59	—	—
-NH ₂	97	—	203
-NHMe	94	—	—
-NHEt	85	—	—
-NHPr	80	—	—
-NH ⁱ Pr	94	—	—
-NHBu	65	—	162
-NH ⁱ Bu	83	—	—

R	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
-NMe ₂	65	101	181
-NEt ₂	57	79	174
-NPr ₂	40	81	149
-NBu ₂	26	—	119
-N ⁱ Bu ₂	45	—	—
-Pyrrolidinyl	72	—	180
-Piperidinyl	67	—	165
-Morpholinyl	72	—	165
-NHMexyl	—	—	327 (dec)
-OH	—	—	>350 (dec)
-OMe	58	—	168
-OEt	53	—	188
-OPr	49	—	161
-O ⁱ Pr	63	—	—
-OBu	43	—	124
-O ⁱ Bu	52	—	—
-SH	—	—	286 (dec)
-SMe	54	—	159
-Me	59	103	168
-Et	41	—	135
-Pr	39	—	135
- ⁱ Pr	43	—	—
-Bu	31	—	105
- ⁱ Bu	38	—	—
-CH ₂ Cl	44	—	—

FIGURE III.2 – Propriétés (températures de transition vitreuse : T_g , de cristallisation : T_c et de fusion : T_m) de verres organiques de structure très proche (Figure III.1, seul le groupement R a été changé). Figure extraite de l'article de Wuest et Lebel [77].

Les composés encadrés ont été sélectionnés pour servir de phase apolaire dans la préparation de microémulsions solidifiées.

Deux molécules de la famille des verres organiques à base de triazine étudiée par l'équipe de Lebel ont été sélectionnées (encadrées sur la Figure III.2) pour être ensuite utilisées dans la préparation des microémulsions solidifiées. Les deux composés sélectionnés (Figure III.3) sont des isomères, ils ont la même formule chimique (C₂₇H₃₈N₆) mais des structures légèrement différentes, et leurs propriétés physico-chimiques (transition vitreuse, cristallisation) sont différentes. Ces molécules ont été préférées aux molécules avec les groupements -OBu et -OⁱBu car la synthèse de ces dernières nécessite l'utilisation de potassium solide qui est très inflammable. La synthèse des composés sélectionnés est détaillée dans la suite de ce chapitre.



FIGURE III.3 – Structure des verres organiques sélectionnés. A gauche : verre diisobutyl. A droite : verre dibutyl.

L'utilisation de verres organiques devrait permettre de conserver la structure de microémulsion de l'état liquide dans le solide obtenu après refroidissement du mélange. La température de fusion des verres organiques (Figure III.2) est supérieure à 100°C, il ne sera donc pas possible d'utiliser l'eau comme phase polaire. Le glycérol a été choisi pour remplacer l'eau car sa température d'ébullition se situe vers 290°C et il a déjà été utilisé comme phase polaire dans la préparation de microémulsions [79].

III.1.2 Tensioactifs conducteurs protoniques

Les propriétés de conduction protonique sont apportées aux microémulsions solidifiées par l'utilisation de tensioactifs conducteurs protoniques [10]. Les protons circuleront alors à l'intérieur du matériau le long du film de tensioactifs par échange entre tensioactifs donneurs accepteurs de protons. La présence d'eau ne devrait donc pas être nécessaire pour la conduction protonique des microémulsions solidifiées ainsi obtenues.

Yamada et Honma [80] ont montré que l'association de tensioactifs à tête imidazole et à tête phosphate permet de former des matériaux avec des propriétés de conduction protonique intéressantes (Figure III.4) en conditions anhydres. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des mélanges contenant 12,5 % en masse de phosphate (MDP) et 87,5 % en masse d'undécylimidazole (UI), ce qui correspond à un rapport molaire UI/MDP égal à 9,6/1. La conductivité protonique de ces mélanges est due à l'association d'espèces acide (MDP) et basique (UI) qui, de plus, forment une phase lamellaire très ordonnée [80].

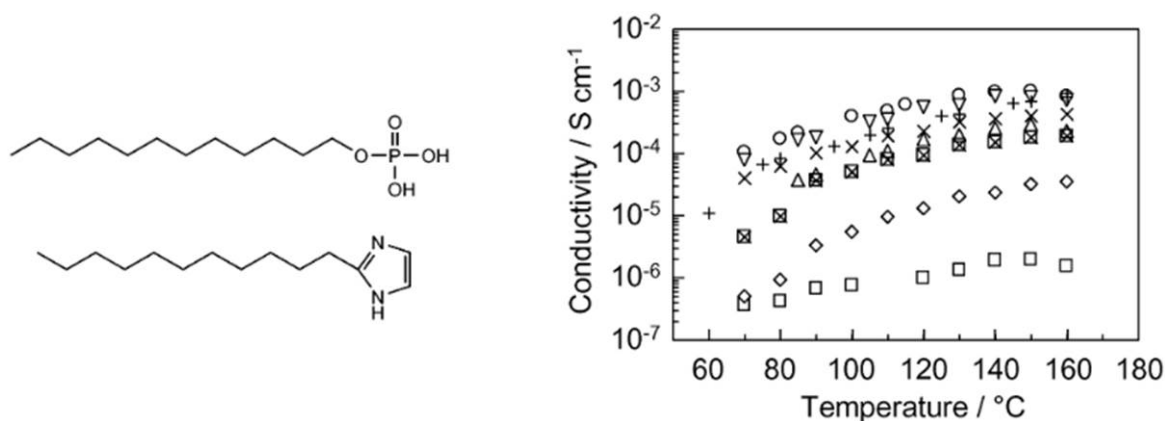


FIGURE III.4 – *A gauche : structure des amphiphiles monodécylphosphate (MDP) et undécylimidazole (UI). A droite : évolution de la conductivité protonique en fonction de la température de mélanges de tensioactifs à tête imidazole (UI) et phosphate (MDP) anhydres. Chaque symbole correspond à un échantillon avec des fractions massiques de tensioactifs différentes. □ : UI pur, Δ : 10% MDP, O : 12,5% MDP, ∇ : 15% MDP, ⊕ : 17,5% MDP, × : 20% MDP, ⊠ : 50% MDP et ◇ : MDP pur. Figures extraites de l'article de Yamada et Honma [80]*

Pour obtenir des microémulsions solidifiées avec de bonnes propriétés de conduction protonique, nous avons donc choisi d'utiliser l'undécylimidazole (UI) comme tensioactif principal. Des acides phosphoniques (acide butylphosphonique, BPA, et acide octylphosphonique, OPA) seront utilisés comme co-tensioactifs (Figure III.5). Les acides phosphoniques ont une liaison C–P à la place de la liaison C–O–P des phosphates. La liaison C–O–P étant plus fragile que la liaison C–P, nous avons choisi de

travailler avec des acides phosphoniques. En effet, la préparation des microémulsions nécessitera de chauffer fortement les mélanges, et les microémulsions solidifiées seront confrontées à des conditions d'oxydation et de réduction très fortes lors de leur utilisation dans des assemblages de type pile à combustible.

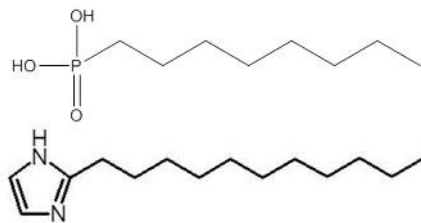


FIGURE III.5 – Structure des tensioactifs conducteurs protoniques sélectionnés. En haut : acide octylphosphonique (OPA). En bas : undécylimidazole (UI).

Le nouveau système pour préparer des microémulsions solidifiées est donc constitué d'un verre organique comme phase apolaire, de glycérol comme phase polaire et de tensioactifs choisis pour leurs propriétés de conduction protonique : undécylimidazole et acide phosphonique (Figure III.6).

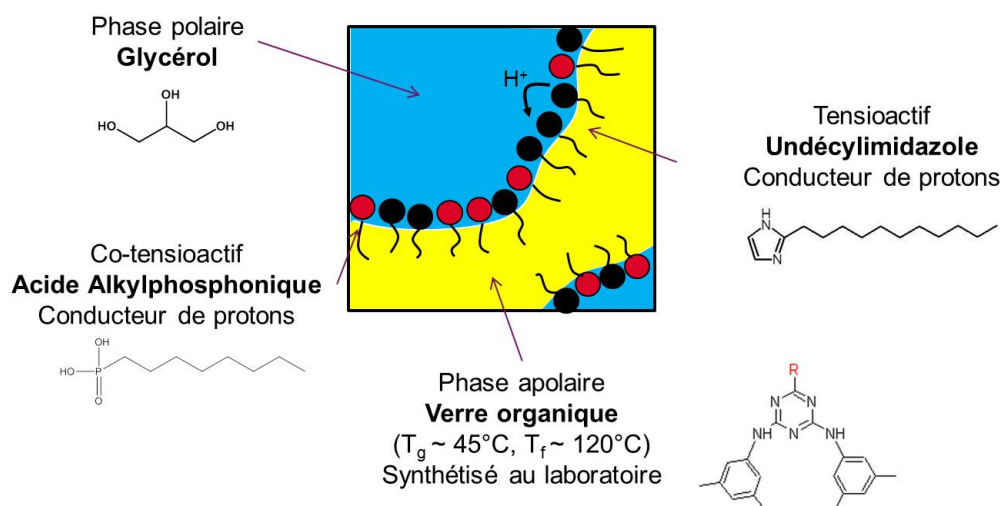


FIGURE III.6 – Schéma du second système étudié

A notre connaissance, aucune microémulsion, préparée avec un verre organique et des tensioactifs conducteurs de protons n'a encore été décrite dans la littérature.

III.2 Synthèse et caractérisation de verres organiques

Les verres organiques sélectionnés pour être utilisés comme phase apolaire du second système ne sont pas commercialisés. Il a donc été nécessaire de les synthétiser au laboratoire et de les caractériser avant de les utiliser pour formuler des microémulsions.

III.2.1 Synthèse

Les verres organiques sont constitués d'un cœur triazine sur lequel sont greffés deux noyaux aromatiques de type aniline et une amine secondaire. Le composé de départ de la synthèse est le chlorure cyanurique (Figure III.7) : un noyau triazine substitué par trois atomes de chlore.

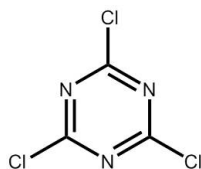


FIGURE III.7 – Structure du chlorure cyanurique : noyau triazine substitué par trois atomes de chlore

La réaction de substitution nucléophile des atomes de chlore du chlorure cyanurique est simple et facile à contrôler [81]. En effet, plus le noyau triazine est substitué, moins les atomes de chlore restants sont réactifs. Cela permet de contrôler le taux de substitution du noyau triazine en contrôlant uniquement la température de la réaction (Figure III.8). A une température inférieure à 0°C, un seul atome sera substitué. Si la température est plus proche de l'ambiante, il est possible de substituer un deuxième atome de chlore et en chauffant vers 60°C, le dernier atome de chlore sera substitué.

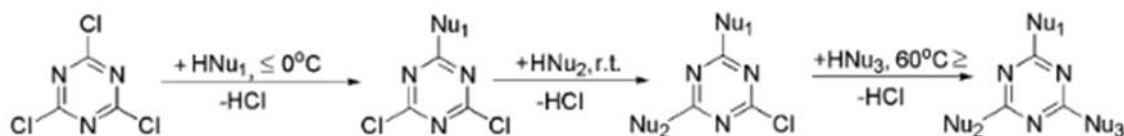


FIGURE III.8 – Le taux de substitution des atomes de chlore du chlorure cyanurique est facilement contrôlé en surveillant la température de la réaction [81]. HNu_1 , HNu_2 et HNu_3 sont des nucléophiles qui vont se substituer aux atomes de chlore lors de chaque étape.

La synthèse des verres organiques se fait en deux étapes, selon le protocole décrit dans les articles de l'équipe de Lebel [76] [77] :

- La première étape consiste à substituer deux atomes de chlore du chlorure cyanurique par deux molécules d'aniline (3,5-diméthylaniline, Figure III.9). L'introduction de l'aniline se fait d'abord à 0°C puis le mélange est laissé revenir à température ambiante pour permettre la double substitution.

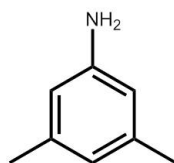


FIGURE III.9 – Structure de la 3,5-diméthylaniline.

- La seconde étape consiste à substituer le dernier atome de chlore par une dialkylamine (dans notre cas dibutylamine ou diisobutylamine, Figure III.10). Cette réaction est réalisée au-dessus de 60°C pour substituer le dernier atome de chlore.



FIGURE III.10 – Structure de la dibutylamine (à gauche) et de la diisobutylamine (à droite)

Les deux étapes de synthèse sont présentées dans les deux parties qui suivent. Les détails de synthèse tels que les quantités de produits utilisées sont dans l'Annexe A.2, page 116 de ce manuscrit.

Première étape de synthèse : synthèse du dérivé chloré

La première étape de la synthèse (Figure III.11) est la substitution de deux atomes de chlore du chlorure cyanurique par deux molécules de 3,5-diméthylaniline. La réaction est d'abord effectuée dans un bain de glace, en ajoutant au goutte-à-goutte deux équivalents d'aniline. La réaction étant exothermique, l'ajout de l'aniline au goutte-à-goutte dans un milieu refroidi permet de contrôler la réaction et d'éviter de substituer les trois atomes de chlore de certaines molécules de chlorure cyanurique. Le milieu est ensuite laissé revenir à température ambiante pour terminer la disubstitution. Le carbonate de potassium (K_2CO_3) est ajouté pour piéger l'acide chlorhydrique (HCl) qui se forme lors de la réaction.

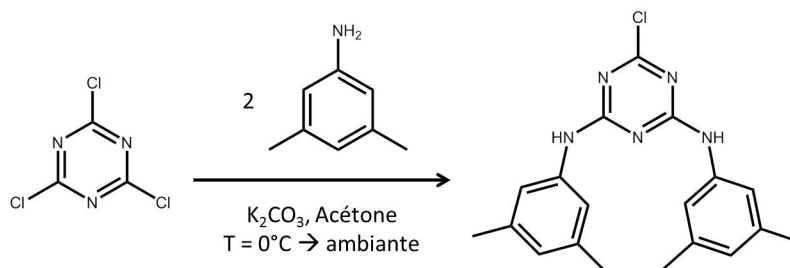


FIGURE III.11 – Première étape de la synthèse des verres organique : substitution de deux atomes de chlore par deux molécules d'aniline.

Après une nuit à température ambiante, le carbonate de calcium en excès est toujours sous forme de poudre dans le ballon. L'ajout d'eau dans le milieu permet de le dissoudre et le produit précipite sous forme d'une poudre blanchâtre. Le mélange est alors filtré, la poudre est rincée avec de l'eau puis séchée sous vide dans un dessiccateur chauffant.

Des analyses RMN 1H et ^{13}C du produit brut dans le chloroforme deutérié ($CDCl_3$), présentées en Annexe A.2 de ce manuscrit, permettent de vérifier que le produit obtenu est bien le produit voulu. Il reste quelques traces de 3,5-diméthylaniline qui n'a pas réagi.

Dans le protocole décrit par l'équipe de Lebel [76], le produit est lavé avec de l'hexane. Nous avons choisi de ne pas effectuer ce dernier lavage, c'est pourquoi il reste quelques traces de diméthylaniline de départ dans les spectres RMN du produit.

Des essais de lavage au pentane de petites quantités de produit ont permis de supprimer les traces de 3,5-diméthylaniline. En effet, les signaux correspondants à l'aniline ont disparu des spectres RMN 1H et ^{13}C après le lavage (Figures III.12 et III.13). Le produit, légèrement jaune avant le lavage au pentane est devenu blanc.

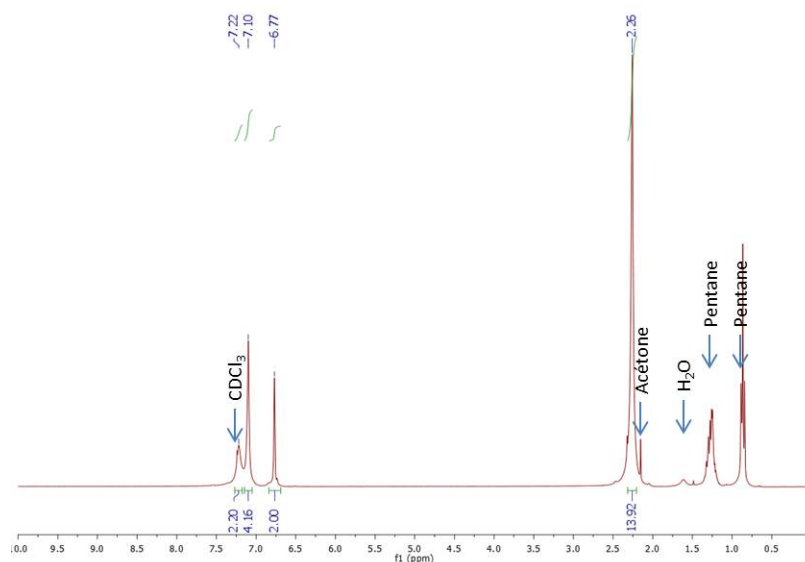


FIGURE III.12 – Spectre RMN ^1H du dérivé chloré lavé au pentane. Les flèches indiquent les traces de solvant. L'attribution des pics du produit est résumée dans le Tableau III.1

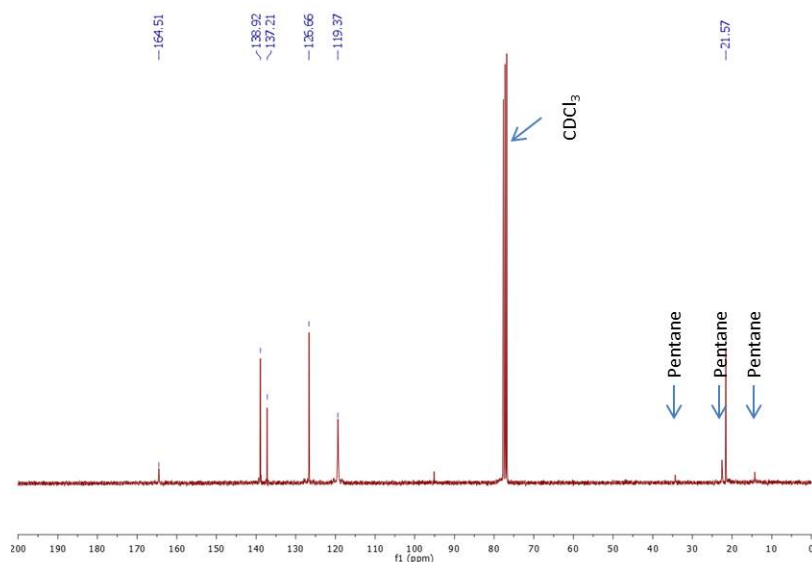


FIGURE III.13 – Spectre RMN ^{13}C du dérivé chloré lavé au pentane. Les flèches indiquent les traces de solvant. L'attribution des pics du produit est résumée dans le Tableau III.1

Déplacement	Forme	Intégration	Attribution	Déplacement	Attribution
7,22 ppm	Large	2,20	-NH	164,51 ppm	C triazine
7,10 ppm	Singulet	4,16	H aromatique	138,92 ppm	C aromatique
6,77 ppm	Singulet	2,0	H aromatique	137,21 ppm	C aromatique
2,26 ppm	Singulet	13,92	-CH ₃	126,66 ppm	C aromatique
				119,37 ppm	C aromatique
				21,57 ppm	-CH ₃

TABLE III.1 – Attribution des signaux RMN ^1H et ^{13}C du composé chloré. A gauche : attribution des signaux RMN ^1H . A droite : attribution des signaux RMN ^{13}C .

Le lavage au pentane n'a pas été réalisé sur la totalité du produit chloré pour éviter l'utilisation d'une trop grande quantité de solvant, alors que la présence de traces de diméthylaniline n'a pas d'influence importante sur la suite de la synthèse.

Le dérivé chloré, qui servira pour l'étape suivante, a été obtenu sous forme de poudre blanche avec un rendement de l'ordre de 84%.

Deuxième étape de synthèse : synthèse des verres dibutyl et diisobutyl

La seconde étape de la synthèse est la substitution du dernier chlore par une dialcylamine. Les dialcylamines utilisées sont la dibutylamine ou la diisobutylamine (Figure III.14). Le noyau triazine étant déjà substitué deux fois, l'atome de chlore restant est moins réactif. Pour favoriser la réaction, la dialcylamine est ajoutée en excès (deux équivalents sont introduits) et le milieu est chauffé à reflux du solvant ($T_{eb} = 66^{\circ}\text{C}$ pour le THF) pendant une nuit.

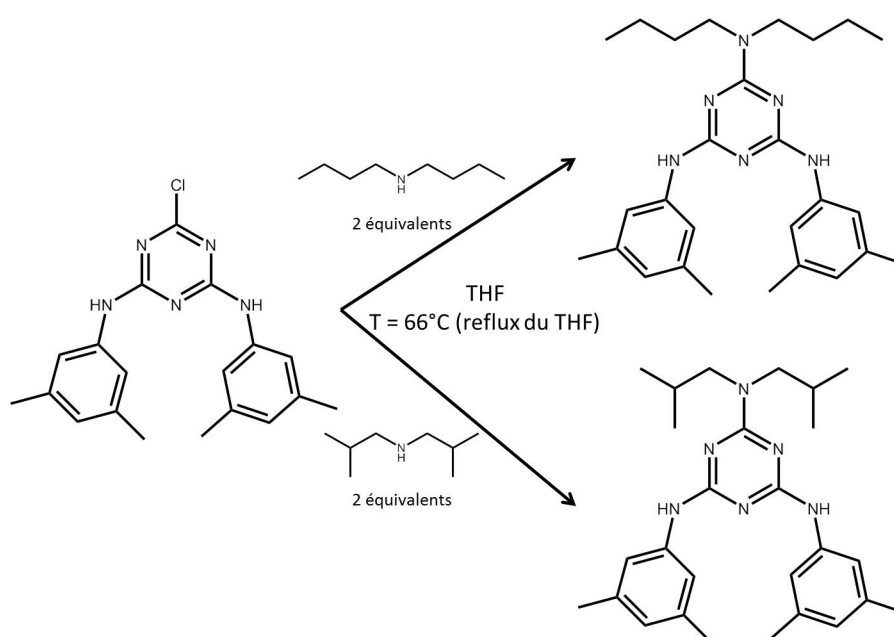


FIGURE III.14 – Première étape de la synthèse des verres organiques : substitution du dernier atome de chlore par la dibutylamine (en haut) ou la diisobutylamine (en bas).

Après une nuit à reflux, le milieu est refroidi à température ambiante. De l'eau et de l'acétate d'éthyle sont ajoutés. L'eau et le THF sont miscibles et le produit est soluble dans l'acétate d'éthyle. L'ajout d'eau et d'acétate d'éthyle permet donc de séparer le produit du solvant de la réaction. La phase organique contenant le produit est ensuite rincée avec une solution aqueuse saturée de carbonate de potassium, une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et de l'eau. Ces différents lavages permettent d'éliminer l'acide chlorhydrique et les autres produits solubles dans l'eau formés lors de la réaction. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le produit est mis à sécher sous vide pendant quelques jours. Un verre de couleur jaune est obtenu pour les deux dialcylamines utilisées.

L'analyse et la purification des produits obtenus à partir de la dibutylamine et de la diisobutylamine sont présentées dans la suite de cette partie.

Analyse du verre dibutyl

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C du verre dibutyl sont représentés sur les Figures III.15 et III.16. L'attribution des pics est résumée dans le Tableau III.2. Il n'y a pas de traces de dibutylamine dans ces spectres RMN. Les lavages ont donc suffi à éliminer la dibutylamine qui avait été introduite en excès.

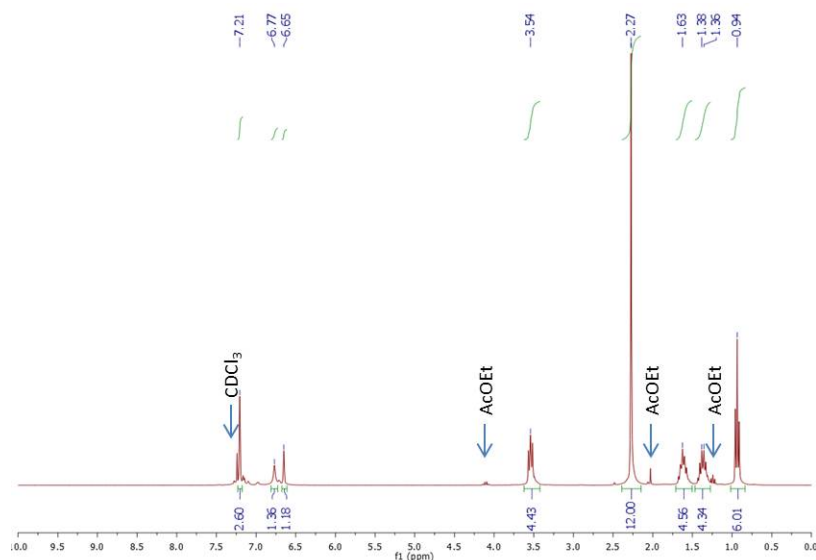


FIGURE III.15 – Spectre RMN ^1H du verre dibutyl. Les flèches indiquent les traces de solvant (AcOEt = Acétate d'Ethyle). L'attribution des pics du produit est résumée dans le Tableau III.2

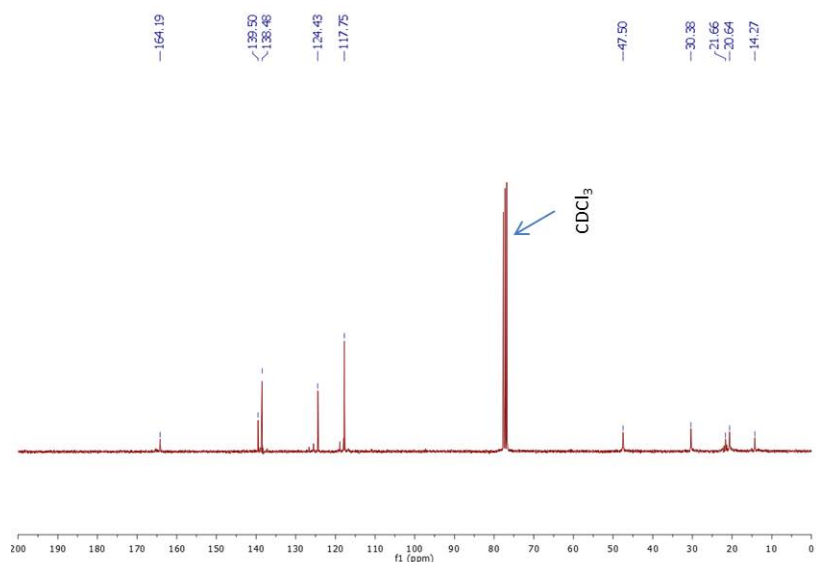


FIGURE III.16 – Spectre RMN ^{13}C du verre dibutyl. Les flèches indiquent les traces de solvant. L'attribution des pics du produit est résumée dans le Tableau III.2

Déplacement	Forme	Intégration	Attribution	Déplacement	Attribution
7,21 ppm	Singulet	2,6	H aromatique	164,19 ppm	C triazine
6,77 ppm	Large	1,36	-NH	139,5 ppm	C aromatique
6,65 ppm	Singulet	1,18	H aromatique	138,48 ppm	C aromatique
3,54 ppm	Triplet	4,43	-CH ₂ en α de N	124,43 ppm	C aromatique
2,27 ppm	Singulet	12,0	-CH ₃ aromatique	117,75 ppm	C aromatique
1,63 ppm	Massif	4,56	-CH ₂ en β de N	47,5 ppm	-CH ₂ en α de N
1,37 ppm	Massif	4,34	-CH ₂ en γ de N	30,38 ppm	-CH ₂ en β de N
0,94 ppm	Triplet	6,01	-CH ₃ alkyle	21,66 ppm	-CH ₂ en γ de N
				20,64 ppm	-CH ₃ aromatique
				14,27 ppm	-CH ₃ alkyle

TABLE III.2 – Attribution des signaux RMN ^1H et ^{13}C du verre dibutyl. A gauche : attribution des signaux RMN ^1H . A droite : attribution des signaux RMN ^{13}C .

Un spectre de masse du verre dibutyl a été enregistré (Figure III.17). Le pic avec le plus grand rapport m/z , à 446, correspond au verre dibutyl. La plupart des autres pics correspondent aux fragments de la molécule de verre dibutyl. Le pic à $m/z = 438$ ne correspond à aucun fragment de la molécule de verre dibutyl, il correspond à un noyau triazine trisubstitué par l'aniline. Il restait des molécules de 3,5-diméthylaniline qui n'avaient pas réagi dans le produit de la première étape. Il est possible que ces molécules aient réagi pendant la seconde étape, ce qui explique la présence de triazine trisubstituée par l'aniline dans le produit final.

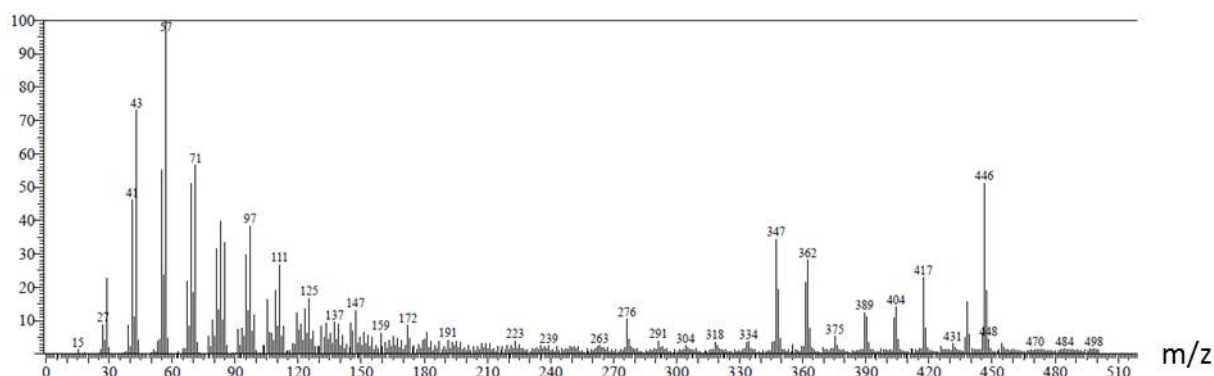


FIGURE III.17 – Spectre de masse du verre dibutyl. Le pic molaire se situe à $m/z = 446$. Le pic situé à $m/z = 438$ correspond au composé trisubstitué par la 3,5-diméthylaniline.

Le verre dibutyl a été obtenu avec un rendement de l'ordre de 98 %. Dans la suite de l'étude, il sera utilisé sans étape de purification supplémentaire.

Analyse et purification du verre diisobutyl

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C du verre dibutyl sont représentés en Annexe A.2 de ce manuscrit. Il y a des traces de diisobutylamine dans les spectres RMN. Les lavages n'ont donc pas permis d'éliminer la diisobutylamine introduite en excès lors de la synthèse.

Pour éliminer la diisobutylamine, il est nécessaire de faire une purification par flash-chromatographie sur une colonne de silice. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C (Figures III.18 et III.19) du produit après purification permettent de vérifier qu'il n'y a plus de diisobutylamine dans le produit.

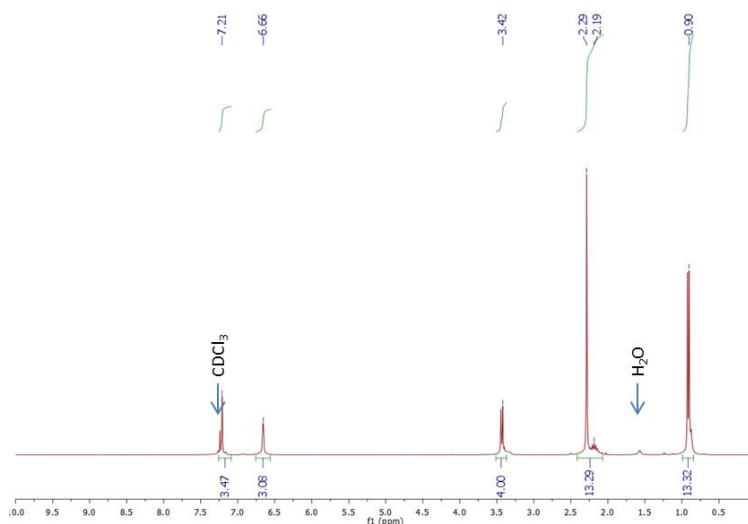


FIGURE III.18 – Spectre RMN ^1H du verre diisobutyl pur. Les flèches indiquent les traces de solvant. L'attribution des pics du produit est résumée dans le Tableau III.3

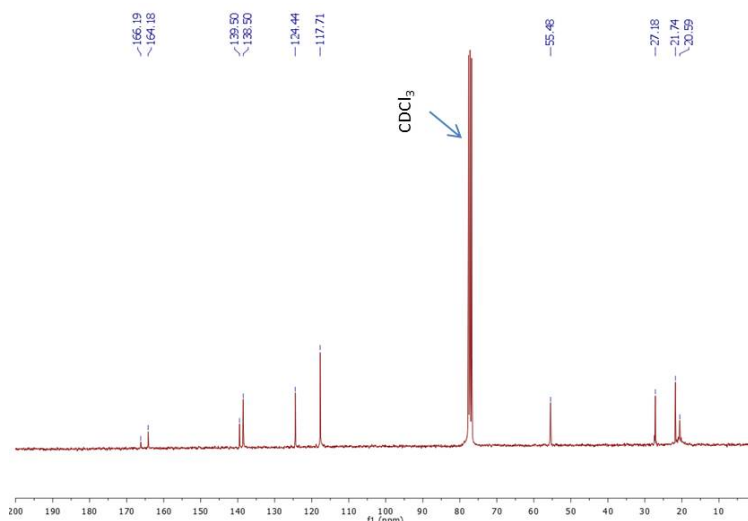


FIGURE III.19 – Spectre RMN ^{13}C du verre diisobutyl pur. Les flèches indiquent les traces de solvant. L'attribution des pics du produit est résumée dans le Tableau III.3

Déplacement	Forme	Intégration	Attribution	Déplacement	Attribution
7,21 ppm	Singulet Large	3,47	H aromatique -NH	166,19 ppm	C triazine
6,66 ppm	Singulet	3,08	H aromatique	164,18 ppm	C triazine
3,42 ppm	Doublet	4,00	-CH ₂ en α de N	139,50 ppm	C aromatique
2,29 ppm	Singulet	13,29	-CH ₃ aromatique	138,50 ppm	C aromatique
2,19 ppm	Massif		-CH en β de N	124,44 ppm	C aromatique
0,90 ppm	Doublet	13,32	-CH ₃ en γ de N	117,71 ppm	C aromatique
				55,48 ppm	-CH ₂ en α de N
				27,18 ppm	-CH en β de N
				21,74 ppm	-CH ₃ aromatique
				20,59 ppm	-CH ₃ alkyle

TABLE III.3 – Attribution des signaux RMN ^1H et ^{13}C du verre diisobutyl. A gauche : attribution des signaux RMN ^1H . A droite : attribution des signaux RMN ^{13}C .

Le spectre de masse du verre diisobutyl après purification a été enregistré (Figure III.20). Le pic qui a le rapport m/z le plus grand, à 446, correspond au pic moléculaire du verre diisobutyl. Les autres pics correspondent à des fragments de la molécule de verre diisobutyl. Le pic à 438, observé sur le spectre de masse de verre dibutyl (Figure III.17) qui correspondait au noyau triazine substitué trois fois par l'aniline, n'est pas observé sur le spectre de masse du verre diisobutyl. La purification par flash-chromatographie a permis d'éliminer la triazine trisubstituée par l'aniline en plus de la diisobutylamine.

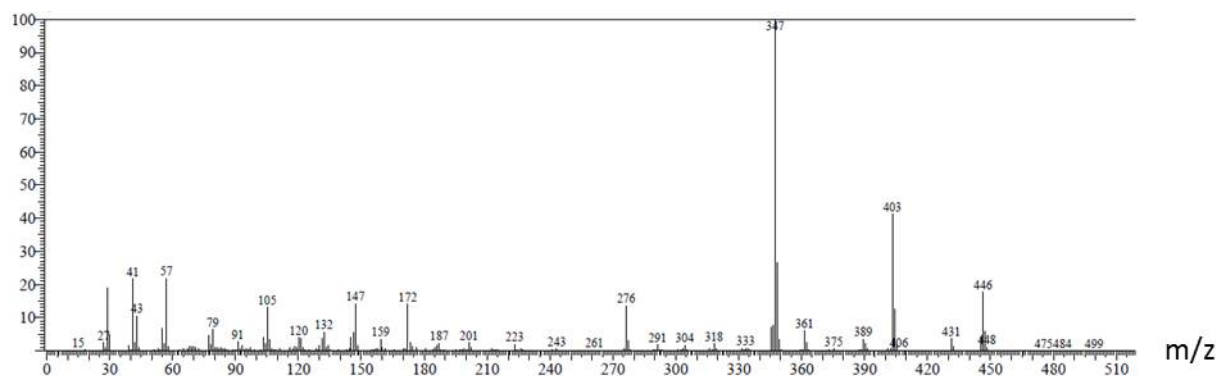


FIGURE III.20 – Spectre de masse du verre diisobutyl. Le pic moléculaire se situe à $m/z = 446$.

Le verre diisobutyl a été obtenu avec un rendement de 79,5 % après purification. Le verre diisobutyl obtenu après purification sera utilisé dans la suite de l'étude.

La synthèse des verres organiques a été effectuée au laboratoire. Les produits ont été obtenus avec un bon rendement, typiquement 10 g de produit par synthèse, ce qui est important car nous aurons besoin de grandes quantités (0,5 g à 1 g par échantillon) de verres lors de la formulation des microémulsions. Les analyses par RMN et spectrométrie de masse des deux composés synthétisés montrent qu'ils ont la structure chimique voulue. La structure et les propriétés thermiques, en particulier la stabilité, des verres organiques sont étudiées dans la partie suivante.

III.2.2 Caractérisation des verres synthétisés

La structure des verres synthétisés précédemment a été étudiée par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS/WAXS) sur le montage disponible au laboratoire. Leurs propriétés thermiques ont été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG).

Etude des propriétés thermiques des verres dibutyl et diisobutyl

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de mettre en évidence les transitions de phase, et en particulier la transition vitreuse qui est caractéristique des verres [82]. La transition vitreuse est facilement reconnaissable en DSC car elle est caractérisée par une marche sur les courbes. En effet, cette transition est associée à un changement de capacité calorifique du matériau étudié.

Les propriétés thermiques des verres synthétisés ont été étudiées par DSC (Figure III.21). La transition vitreuse est observée lors de cycles de chauffage et refroidissement à 5°C/min. Les températures de transition vitreuse déterminée par DSC sont de 23°C pour le verre dibutyl et 47°C pour le verre diisobutyl. Ces valeurs sont proches de celles rapportées dans l'article de Wuest et Lebel [76] qui sont

de 26°C pour le verre dibutyl et 45°C pour le verre diisobutyl (Figure III.2).

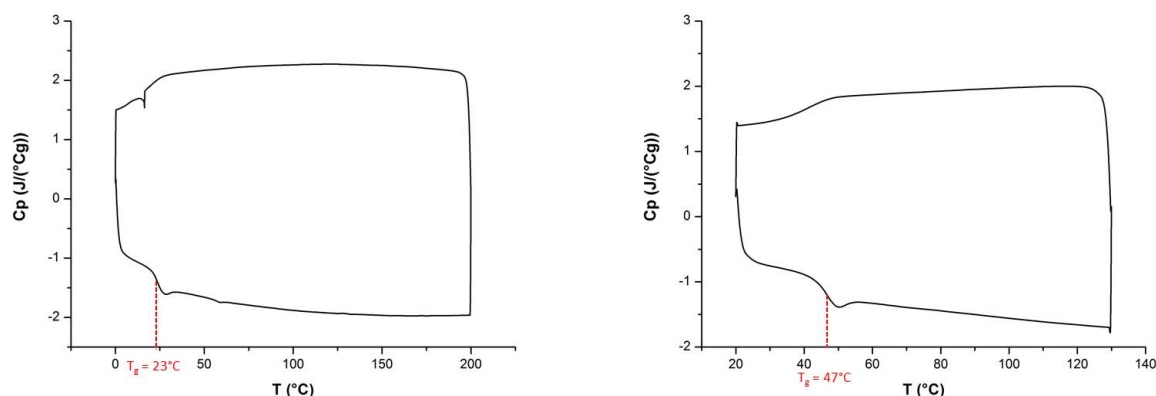


FIGURE III.21 – Courbes DSC obtenues, à 5°C/min, pour les verres dibutyl (à gauche) et diisobutyl (à droite) synthétisés. Les pics endothermiques sont vers le bas.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'avoir une idée de la stabilité thermique d'un matériau en mesurant la masse d'un échantillon pendant qu'il est chauffé. Des réactions telles que l'oxydation ou la dégradation de l'échantillon produiront des changements de masse visibles sur la courbe. Les transitions de type cristallisation, fusion ou transition vitreuse sont invisibles en ATG car elles ne sont associées à aucun changement de masse de l'échantillon.

La stabilité thermique du verre diisobutyl a été étudiée par ATG (Figure III.22). La courbe montre que la masse de l'échantillon ne change pas jusqu'à 200°C puis diminue rapidement. Le verre diisobutyl se dégrade donc s'il est chauffé au-dessus de 200°C.

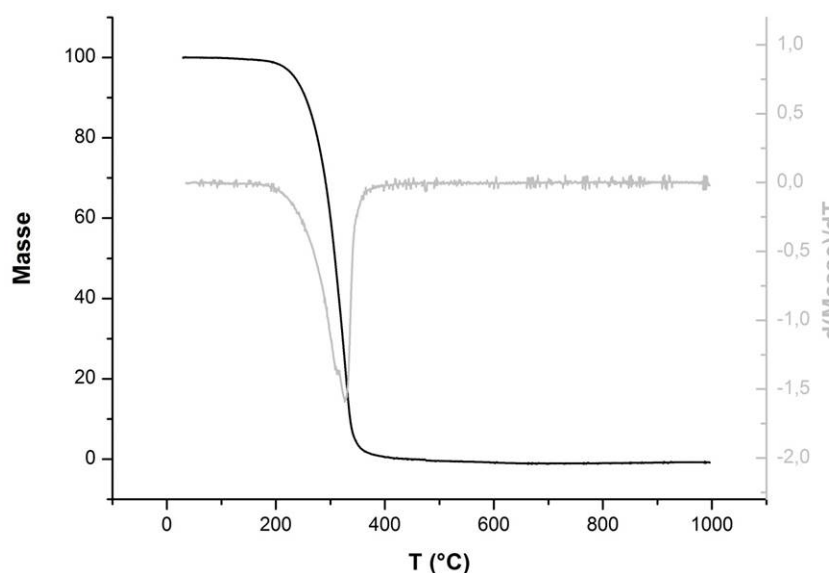


FIGURE III.22 – Courbe obtenue par ATG du verre diisobutyl : évolution de la masse de l'échantillon (en noir) et sa dérivée (en gris). Le chauffage, jusqu'à 1000°C est réalisé à 10°C/min. Le verre diisobutyl est stable (pas de perte de masse) jusqu'à environ 200°C.

La préparation de microémulsions solidifiées nécessite de formuler les mélanges à l'état liquide avant

de les refroidir pour obtenir un matériau solide. L'analyse par DSC des verres synthétisés permet de déterminer leur température de transition vitreuse (23°C pour le verre dibutyl et 47°C pour le verre diisobutyl). La préparation des mélanges devra se faire largement au-dessus de cette température pour que le verre ne soit pas trop visqueux. L'analyse par ATG montre que le verre se dégrade au-dessus de 200°C . La préparation des microémulsions solidifiées se fera donc vers 130°C ou 150°C pour être dans une zone de température où les verres sont liquides (le point de fusion du verre diisobutyl est à 110°C , Figure III.24) et ne se décomposent pas.

Caractérisation de la structure des verres synthétisés

La structure des verres dibutyl et diisobutyl synthétisés a été étudiée par SAXS/WAXS (Figure III.23). Les courbes obtenues pour les deux verres sont très semblables : elles sont constituées de deux bosses larges : la première vers $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ et la seconde vers $1,5 \text{ \AA}^{-1}$. Les signaux larges indiquent qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance dans le matériau, comme dans un liquide. Les matériaux étudiés sont solides à température ambiante, les espèces synthétisées sont donc bien des verres.

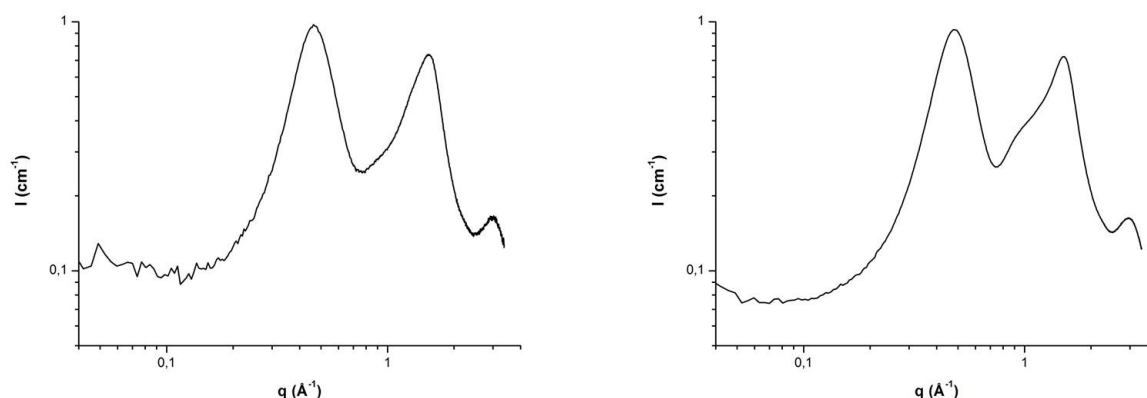


FIGURE III.23 – Diagrammes SAXS/WAXS des verres dibutyl (à gauche) et diisobutyl (à droite) synthétisés.

Une particularité intéressante des verres est qu'il y a peu de changement de structure entre l'état liquide et l'état solide [75]. Cette propriété fait des verres organiques synthétisés au laboratoire (verre dibutyl et verre diisobutyl) de bons candidats pour préparer des microémulsions solidifiées. En effet, nous avons vu, dans le Chapitre II, que le changement de structure de l'acide myristique lors de la solidification empêche de conserver la structure de la microémulsion liquide dans un matériau solide.

Cristallisation des verres organiques

Les verres organiques sélectionnés pour préparer des microémulsions solidifiées sont de petites molécules qui cristallisent difficilement mais, comme la plupart des espèces, leur forme la plus stable à l'état solide est le cristal. Parmi les molécules étudiées par Lebel et al. [77], dont font partie les verres dibutyl et diisobutyl, certaines cristallisent plus facilement que d'autres. En effet, ils observent des pics de fusion et de cristallisation sur les courbes DSC de certaines molécules.

La cristallisation du verre diisobutyl a été observée par DSC lors du premier cycle de chauffage après sa synthèse (Figure III.24). La présence d'un pic de fusion ($T_{onset} = 110^{\circ}\text{C}$) lors du premier chauffage indique que le matériau était en partie cristallisé après sa synthèse. Aucun pic de cristallisation n'est observé au refroidissement, ce qui est certainement dû à une vitesse de refroidissement ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) trop rapide pour que l'échantillon ait le temps de cristalliser avant de passer à l'état vitreux. Le cycle de chauffage et refroidissement enregistré ensuite (Figure III.21, à droite) ne comporte pas de pic de fusion, signe que l'échantillon n'a pas cristallisé entre les deux cycles.

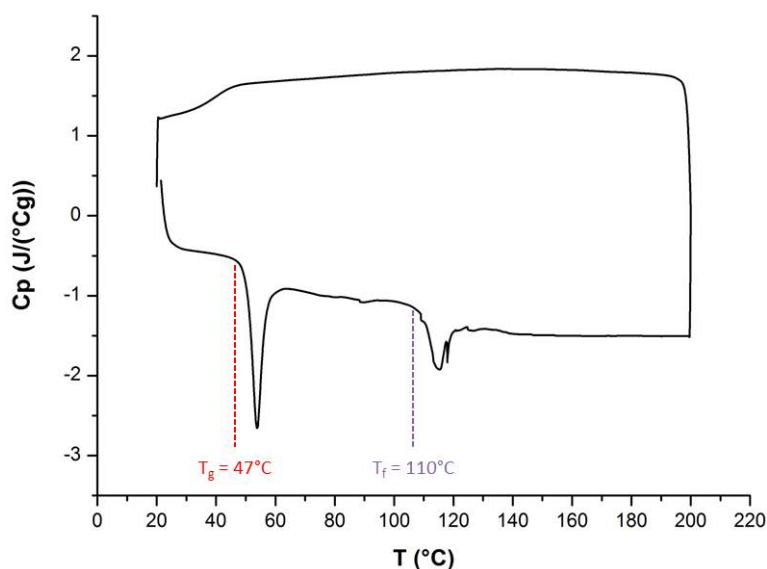


FIGURE III.24 – Premier cycle de chauffage et refroidissement, à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, du verre diisobutyl. La transition vitreuse est accompagnée d'un pic endothermique de relaxation d'enthalpie. Un pic endothermique de fusion est visible à 110°C . Les pics endothermiques sont vers le bas.

La transition vitreuse, à 47°C , est accompagnée d'un pic endothermique (Figure III.24). Ce pic est beaucoup plus petit sur le cycle de chauffage et refroidissement suivant (Figure III.21, à droite). En effet, l'état vitreux n'est pas un équilibre thermodynamique. Avant le premier cycle, l'échantillon avait passé quelques jours à l'état vitreux. Lorsque les matériaux sont conservés à l'état vitreux pendant longtemps, leur densité augmente car les molécules se rapprochent. Ce phénomène est appelé relaxation d'enthalpie [83]. Le rapprochement moléculaire dû à cette relaxation induit une augmentation de l'énergie nécessaire au passage de la transition vitreuse. Ainsi, plus le matériau aura passé de temps à l'état vitreux, plus le pic endothermique qui accompagne la transition vitreuse sera important. Lorsque plusieurs cycles successifs de chauffage et refroidissement sont effectués, le pic lié à la relaxation d'enthalpie diminue. En effet, le matériau est alors depuis peu de temps (quelques dizaines de minutes) à l'état vitreux et n'a pas encore subi de relaxation d'enthalpie. Le pic endothermique lié à cette relaxation est donc moins important.

Les verres organiques peuvent cristalliser s'ils sont chauffés à une température située entre leur température de transition vitreuse et leur température de fusion. Ce phénomène, appelé cristallisation froide, a été observé par SAXS/WAXS sur le verre diisobutyl chauffé à 60°C pendant plusieurs heures (Figure III.25). Dès la première acquisition (en bleu clair sur la Figure III.25), enregistrée après une heure de chauffage à 60°C , des pics de Bragg apparaissent sur la courbe SAXS/WAXS. La présence

de pics de Bragg indique qu'une partie de l'échantillon cristallise. Une partie de l'échantillon reste vitreuse car la ligne de base du signal a la même forme que la courbe du verre diisobutyl (Figure III.23, à droite). L'intensité des pics de Bragg augmente à chaque acquisition et la hauteur de la ligne de base diminue légèrement (Figure III.25, à droite), le liquide très visqueux (verre au-dessus de sa température de transition vitreuse) se transforme donc lentement en cristal.

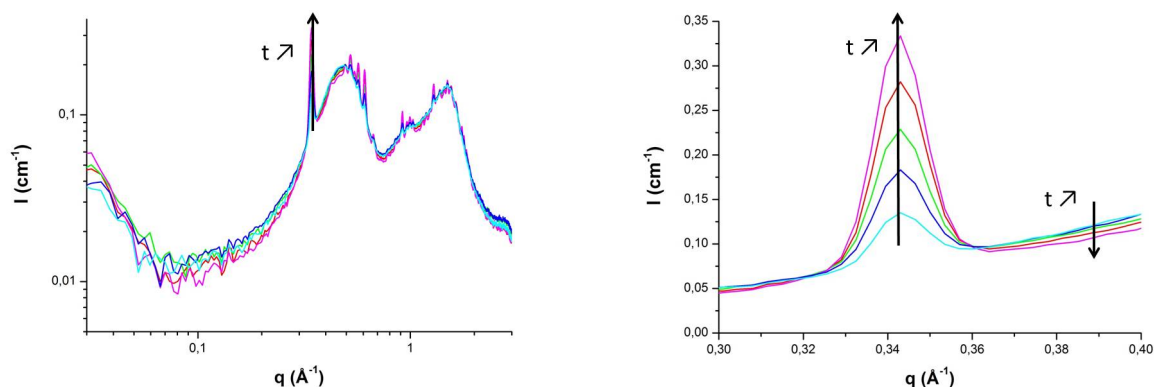


FIGURE III.25 – Diagrammes SAXS/WAXS du verre diisobutyl chauffé à 60°C , enregistré pendant 30 minutes avec une attente de deux heures entre chaque enregistrement. La première acquisition est en bleu clair et la dernière, enregistrée environ 10 heures plus tard est en magenta. À gauche : courbes sur toute la gamme de vecteurs d'onde. À droite : zoom sur le pic de Bragg à $0,34 \text{ \AA}^{-1}$.

La forme solide la plus stable des verres organiques est le cristal. Les molécules pouvant adopter un grand nombre de conformations à l'état liquide, il est nécessaire de leur laisser suffisamment de temps lors du refroidissement pour qu'elles puissent cristalliser. Dans le cas des verres dibutyl et diisobutyl, le refroidissement à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ effectué en DSC est trop rapide pour que les molécules cristallisent (aucun pic de cristallisation n'est observé au refroidissement, Figure III.21), le matériau obtenu à température ambiante est un verre.

Des échantillons des verres synthétisés au laboratoire ont été conservés à température ambiante pendant plusieurs mois sans montrer de trace de cristallisation. Les microémulsions solidifiées préparées avec ces verres organiques devraient donc avoir une durée de vie d'au moins plusieurs mois à température ambiante. Si un phénomène de cristallisation modifiait la nanostructure et les propriétés de conduction protonique des microémulsions solidifiées, il devrait être possible de les chauffer pour obtenir de nouveau la microémulsion liquide de départ puis de les refroidir pour retrouver un matériau utilisable en tant que membrane conductrice de protons.

Dans la suite, les verres organiques seront utilisés comme phase apolaire pour la formulation de microémulsions à l'état liquide qui seront ensuite refroidies pour former des microémulsions solidifiées. Il sera important de refroidir les mélanges assez rapidement ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ par exemple) pour éviter la cristallisation du verre organique. Les propriétés de conduction protonique seront obtenues par l'utilisation de tensioactifs (et co-tensioactifs) conducteurs protoniques.

III.3 Etude de mélanges binaires conducteurs protoniques

Le tensioactif et le co-tensioactif devraient apporter aux microémulsions solidifiées des propriétés de conduction protonique intéressantes. Yamada et al. [80] ont montré que la conduction protonique de mélanges d'undécylimidazole et d'acide phosphorique dépend de leur composition et en particulier qu'il existe une composition (87,5 % en masse d'undécylimidazole et 12,5 % en masse d'acide monodécylphosphorique soit un rapport molaire UI/MDP proche de 10/1) pour laquelle la conduction protonique est maximale. La conductivité protonique de ces mélanges est due à l'auto-assemblage d'espèces donneuses (MDP) et acceptrices (UI) de protons en une phase lamellaire ordonnée.

Pour préparer des microémulsions solidifiées, nous avons choisi d'utiliser le tensioactifs undécylimidazole (UI) comme espèce à la fois donneuse et acceptrice de protons, et un co-tensioactif acide phosphonique qui est principalement donneur de protons. Leurs mélanges devraient avoir un comportement similaire aux mélanges étudiés par Yamada et al. [80]. L'étude de mélanges binaires de tensioactifs et co-tensioactifs devrait donc permettre de sélectionner un rapport tensioactif/co-tensioactif intéressant du point de vue de la conduction protonique qui pourra ensuite être utilisé pour préparer des microémulsions solidifiées avec des propriétés de conduction protonique.

L'étude du comportement thermique et de la structure de mélanges de tensioactif et co-tensioactif a permis de tracer le diagramme de phases des mélanges binaires. Les premières mesures de conduction protonique réalisées sur ces mélanges seront ensuite présentées.

III.3.1 Diagramme de phases

Des mélanges de tensioactif et co-tensioactif ont été préparés en pesant les quantités voulues de chaque espèce puis en faisant chauffer le mélange à 130°C. Leur composition est résumée dans le Tableau III.4. Les mélanges, homogènes, liquides et limpides à haute température, deviennent turbides à température ambiante, ce qui est attribué à une cristallisation.

Echantillon	$f_m(\text{UI})$	$f_m(\text{OPA})$	$f_{mol}(\text{UI})$	$f_{mol}(\text{OPA})$
UOP10	1	0	1	0
UOP41	0,82	0,18	0,8	0,2
UOP21	0,7	0,3	0,67	0,33
UOP11	0,53	0,47	0,5	0,5
UOPech2	0,45	0,55	0,42	0,58
UOPech1	0,41	0,59	0,38	0,62
UOP12	0,36	0,64	0,33	0,67
UOP14	0,22	0,78	0,2	0,8
UOP01	0	1	0	1

TABLE III.4 – Composition (fractions massiques et molaires) des mélanges binaires d'undécylimidazole (UI) et d'acide octylphosphonique (OPA) étudiés.

Le diagramme de phases (Figure III.26) a été réalisé en couplant des expériences de DSC et de SAXS/WAXS. Les transitions thermiques observées en DSC ont permis de placer les limites des domaines sur le diagramme de phases. Les expériences de SAXS/WAXS ont permis d'attribuer les phases dans ces domaines.

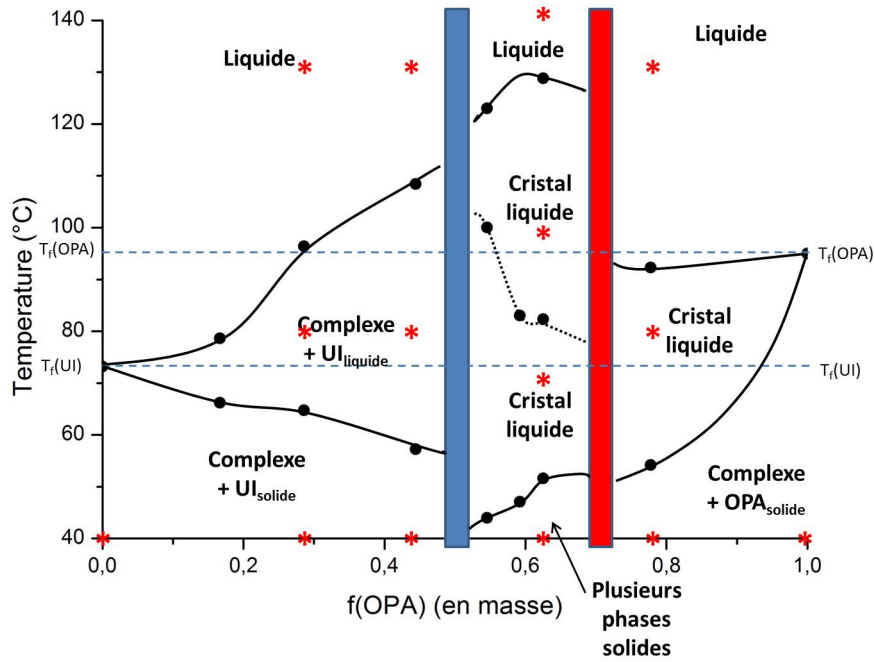


FIGURE III.26 – Diagramme de phases du mélange binaire UI/OPA. Les • représentent les transitions de phase visibles en DSC. Les pointillés indiquent la transition entre deux phases cristal liquide. Les * indiquent la position des échantillons étudiés en SAXS/WAXS qui ont permis d’attribuer les différentes zones (lorsque le symbole est situé sur l’axe des abscisses, les acquisitions ont été réalisées à température ambiante).

Les échantillons sont tous solides à température ambiante et liquides au-dessus de 130°C. Entre ces températures extrêmes, ils présentent une ou deux autres phases d’après les courbes de DSC. Les diagrammes SAXS/WAXS qui ont permis de déterminer la structure des mélanges dans les différentes zones sont détaillés dans la suite de cette partie. Deux types de phases intermédiaires sont observées entre les échantillons totalement solides à basse température et totalement liquides à haute température : l’une est un mélange d’une phase liquide (UI) et d’une phase qui est encore solide, et l’autre est un cristal liquide. Le diagramme de phases peut être séparé en trois zones :

- Zone I ($f_m(\text{OPA}) < 0,5$) : les échantillons de cette zone subissent deux transitions de phases entre la température ambiante et 130°C.
- Zone II ($0,5 < f_m(\text{OPA}) < 0,7$) : les échantillons de cette zone subissent trois transitions de phases entre la température ambiante et 130°C. Deux phases intermédiaires de type cristal liquide sont observées.
- Zone III ($f_m > 0,7$) : les échantillons de cette zone subissent deux transitions de phases entre la température ambiante et 130°C. Une phase intermédiaire cristal liquide est observée.

Zone I : $f_m(\text{OPA}) < 0,5$

Les expériences de DSC sur l’échantillon UOP21, qui se situe dans la zone I ($f_m < 0,5$) du diagramme de phases, ont été effectuées à différentes vitesses (Figure III.27) pour différencier les transitions thermodynamiques des transitions cinétiques. En effet, les températures des transitions thermodynamiques ne dépendent pas de la vitesse de chauffage alors que les températures de transitions cinétiques en

dépendent. Les transitions cinétiques peuvent correspondre à des transitions impliquant des états métastables. Seules les transitions thermodynamiques sont reportées sur le diagramme de phases (Figure III.26). Le thermogramme de l'échantillon UOP21 (Figure III.27) présente deux transitions thermodynamiques, à 65°C et 95°C, et une transition cinétique dont la température est d'autant plus élevée que la vitesse de chauffage est grande.

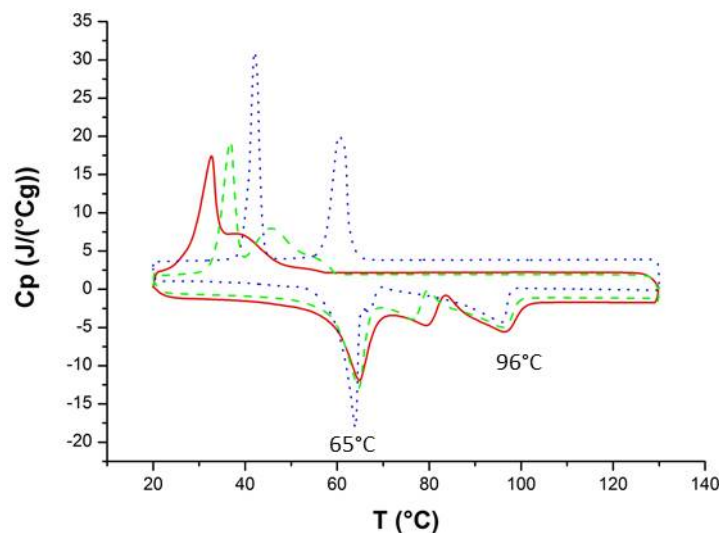


FIGURE III.27 – Courbe DSC du mélange UOP21 enregistrée à différentes vitesses de chauffage et refroidissement. \cdots : 1°C/min, $---$: 5°C/min et $—$: 10°C/min. Les pics endothermiques sont orientés vers le bas.

Tous les échantillons étudiés dans la zone I ($f_m < 0,5$) du diagramme de phases présentent deux transitions en DSC. La première est à une température légèrement plus basse que la température de fusion de l'undécylimidazole seul et la seconde d'autant plus élevée que la quantité d'OPA est élevée.

A température ambiante, le diagramme SAXS/WAXS de l'undécylimidazole seule est constitué de pics de Bragg (Figure III.28). Dans la partie SAXS ($q < 1 \text{ \AA}^{-1}$) les pics de Bragg sont à égale distance : $\Delta q = 0,22 \text{ \AA}^{-1}$. L'undécylimidazole forme donc une phase lamellaire de pas égal à 29 \AA ($= \frac{2\pi}{\Delta q}$) à température ambiante.

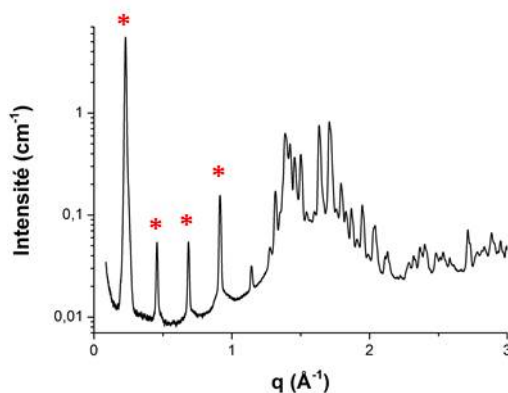


FIGURE III.28 – Diagramme SAXS/WAXS de l'undécylimidazole seule à température ambiante. Les * indiquent la position des pics SAXS caractéristiques de UI.

Les diagrammes SAXS/WAXS de plusieurs mélanges de la zone I ($f_m(\text{OPA}) < 0,5$) du diagramme

de phases montrent deux séries de pics de Bragg de deux phases lamellaires à température ambiante (Figure III.29). La première ($\Delta q = 0,22 \text{ \AA}^{-1}$), symbolisée par des * sur les diagrammes, correspond à l'undécylimidazole seul. La seconde phase lamellaire ($\Delta q = 0,19 \text{ \AA}^{-1}$) a un pas de 33 \AA . Elle ne peut pas être attribuée à l'OPA seul car le pas de la phase lamellaire qu'il forme en cristallisant est beaucoup plus petit (22 \AA , Figure III.37 à gauche). La seconde famille de pics de Bragg ($\Delta q = 0,19 \text{ \AA}^{-1}$) est attribuée à un complexe d'UI et d'OPA qui forme une phase lamellaire d'un pas de 33 \AA . Plus la quantité d'OPA est grande, plus les pics correspondant au complexe sont importants moins il reste d'UI seul.

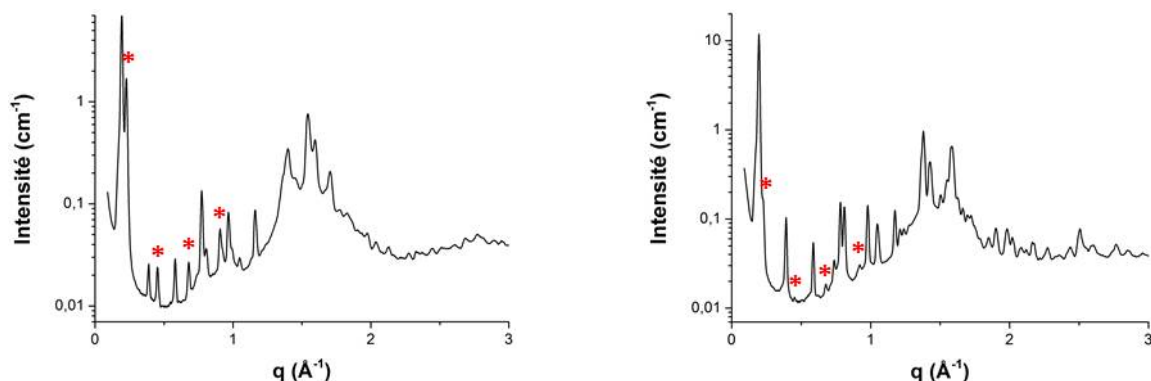


FIGURE III.29 – Diagramme SAXS/WAXS de deux mélanges UI/OPA ($f_m(\text{OPA}) < 0,5$) à température ambiante. A gauche : mélange UOP21. A droite : mélange UOP11. Les * indiquent la position des pics SAXS caractéristiques de UI.

A 80°C , entre les deux transitions observées en DSC, les diagrammes SAXS/WAXS (Figure III.30) montrent que les pics de Bragg de l'UI ont disparu alors que ceux du complexe sont toujours présents. La ligne de base des diagrammes est déformée par deux bosses larges qui sont attribuées à l'UI liquide. La première transition observée en DSC pour les échantillons de la zone I ($f(\text{OPA}) < 0,5$), vers 70°C , correspond donc à la fusion de la phase undécylimidazole alors que le complexe reste solide.

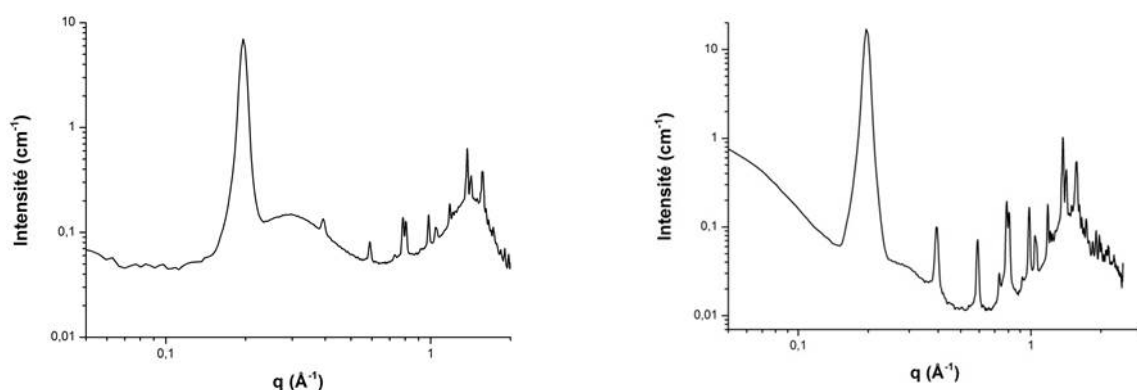


FIGURE III.30 – Diagramme SAXS/WAXS de deux mélanges UI/OPA ($f_m(\text{OPA}) < 0,5$) à $T = 80^\circ\text{C}$. A gauche : mélange UOP21. A droite : mélange UOP11.

A 130°C , la température est au-dessus des deux transitions observées en DSC. Les mélanges sont liquides et homogènes, ce qui est confirmé par l'observation de deux bosses larges, typiques des liquides sur les diagrammes SAXS/WAXS (Figure III.31). La transition à haute température observée pour les

mélanges de la zone I ($f(\text{OPA}) < 0,5$) correspond donc à la fusion du complexe. Les liquides issus de la fusion de l'UI et du complexe semblent miscibles puisque le milieu est optiquement monophasique et homogène.

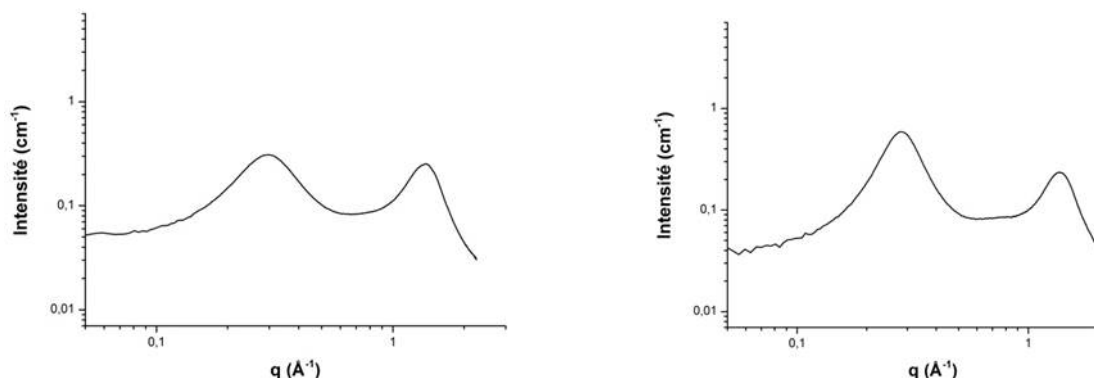


FIGURE III.31 – Diagramme SAXS/WAXS de deux mélanges UI/OPA ($f_m(\text{OPA}) < 0,5$) à $T = 130^\circ\text{C}$. A gauche : mélange UOP21. A droite : mélange UOP11.

Les mélanges dans la zone I ($f(\text{OPA}) < 0,5$) du diagramme de phases UI/OPA présentent deux transition de phase en DSC. La structure des échantillons à basse température, entre les deux transitions et au-delà de la seconde transition ont été étudiées par SAXS/WAXS. A basse température, un complexe se forme avec les deux espèces et il reste un excès d'UI. Au-dessus de la température de fusion de l'UI en excès, celle-ci fond et le complexe reste solide. A haute température, on obtient un mélange liquide et homogène des deux espèces, ce qui est confirmé par l'absence de remontée aux petits vecteurs d'onde sur les diagrammes SAXS/WAXS.

Zone II : $0,5 < f_m(\text{OPA}) < 0,7$

Les expériences de DSC sur l'échantillon UOP12, qui se situe dans la zone II ($0,5 < f_m < 0,7$) du diagramme de phases, ont été effectuées à différentes vitesses (Figure III.32). Le thermogramme de l'échantillon UOP12 présente trois transitions thermodynamiques, à 52°C , 82°C et 129°C qui ont été reportées sur le diagramme de phases (Figure III.26). Deux transitions cinétiques sont également observées. La première, située à $T < 52^\circ\text{C}$, est un pic exothermique dont la température est d'autant plus élevée que la vitesse de chauffage est grande, il peut correspondre à un phénomène de cristallisation froide, similaire à ce qui a été observé en SAXS/WAXS lors du chauffage du verre diisobutyl à 60°C (Figure III.25). La seconde transition cinétique, située entre 52°C et 82°C est similaire à celle qui est observée pour le mélange UOP21 (Figure III.27).

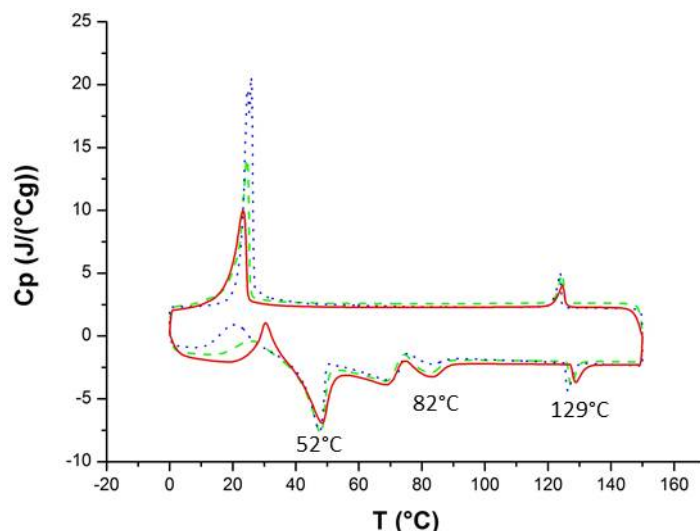


FIGURE III.32 – Courbe DSC du mélange UOP12 enregistrée à différentes vitesses de chauffage et refroidissement. \cdots : $1^\circ\text{C}/\text{min}$, $---$: $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $—$: $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les pics endothermiques sont orientés vers le bas.

Tous les mélanges étudiés dans la zone II ($0,5 < f_m(\text{OPA}) < 0,7$) du diagramme de phases (UOPech2, UOPech1 et UOP12) présentent trois transitions thermodynamiques en DSC.

A température ambiante, le diagramme SAXS/WAXS du mélange UOP12 (Figure III.33) est constitué de pics de Bragg. Il semble y avoir une phase lamellaire dont les pics de Bragg (indiqués par les symboles * sur la Figure III.33) sont espacés de $\Delta q = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à un pas de 31 \AA entre les lamelles. Cette phase est certainement un complexe formé de molécules d'UI et d'OPA. Il y a deux pics de Bragg, aux vecteurs de diffusion $0,25 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,57 \text{ \AA}^{-1}$, qui ne font pas partie de cette phase lamellaire. Ces pics pourraient être associés à une deuxième phase solide mixte d'UI et d'OPA.

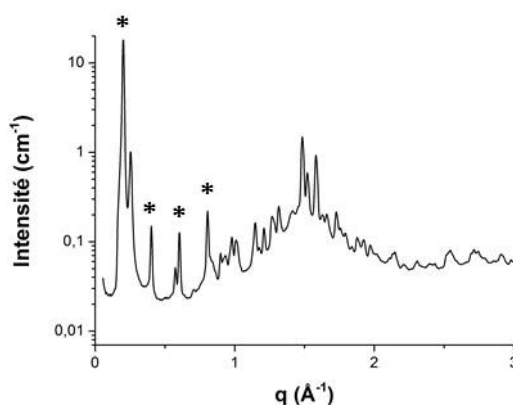


FIGURE III.33 – Diagramme SAXS/WAXS du mélange UOP12 à température ambiante. Les * indiquent la position des pics SAXS d'une phase lamellaire de pas égal à 31 \AA .

A 70°C et à 100°C , les températures sont respectivement entre la première et la deuxième, et entre la deuxième et la troisième, transition observée en DSC pour le mélange UOP12. Les diagrammes SAXS/WAXS du mélange UOP12 à 70°C et 100°C (Figure III.34) sont caractérisés par deux pics de Bragg fins au sommet et évasés à la base situés à $\Delta q = 0,26 \text{ \AA}^{-1}$ à 70°C et $\Delta q = 0,27 \text{ \AA}^{-1}$ à 100°C . La forme des pics est typique d'une phase smectique visible dans les cristaux liquides : les objets sont

situés dans des plans parallèles les uns aux autres mais il n'y a pas d'ordre à l'intérieur des plans. Dans notre cas, la distance entre les plans est $d = \frac{2\pi}{q} = 24 \text{ \AA}$ à 70°C et $d = \frac{2\pi}{q} = 23 \text{ \AA}$. La présence d'une bosse large dans la zone WAXS du diagramme ($q > 1 \text{ \AA}^{-1}$) confirme qu'il n'y a pas d'ordre à longue portée à l'intérieur des plans. La deuxième transition visible sur la courbe DSC du mélange UOP12 vers 82°C semble donc correspondre à un changement de la taille caractéristique du cristal liquide smectique dont le pas passe de 24 \AA à 23 \AA . Le passage d'une phase smectique A dans laquelle les objets sont perpendiculaires aux plans smectiques, à une phase smectique C dans laquelle les objets sont inclinés par rapport aux plans smectiques, peut expliquer le léger changement de pas observé lors du passage de la transition vers 82°C . Par analogie avec les systèmes étudiés au Chapitre II, le changement de structure pourrait être dû à des ruptures de liaisons hydrogène provoquée par l'augmentation de la température.

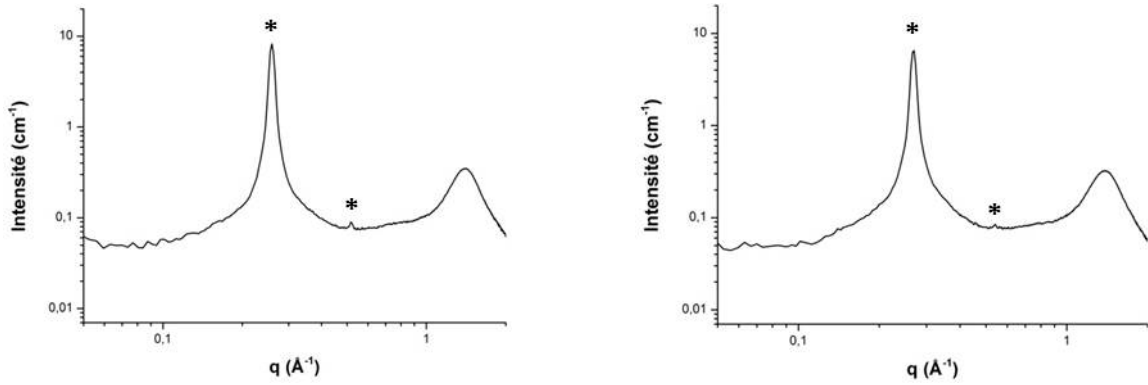


FIGURE III.34 – Diagramme SAXS/WAXS du mélange UOP12 à $T = 70^\circ\text{C}$ (à gauche) et $T = 100^\circ\text{C}$ (à droite). Les deux courbes montrent des pics de Bragg (*) dont la forme est compatible avec le profil habituellement obtenu pour un cristal liquide smectique.

A 140°C , la température est supérieure à toutes les températures de transition observées en DSC. Les mélanges de la zone II ($0,5 < f_m(\text{OPA}) < 0,7$) sont liquides et homogènes. Cette observation est confirmée par le diagramme SAXS/WAXS du mélange UOP12 à 140°C (Figure III.35). En effet, les deux bosses larges sont caractéristiques d'une phase liquide et macroscopiquement homogène.

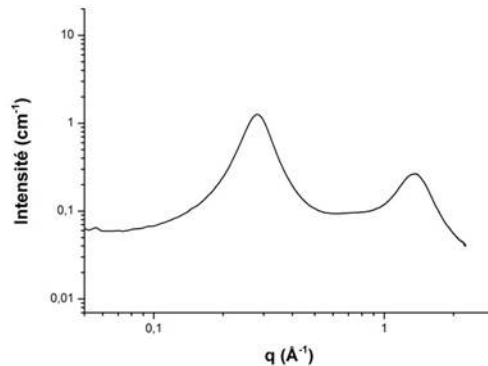


FIGURE III.35 – Diagramme SAXS/WAXS du mélange UOP12 à $T = 140^\circ\text{C}$.

Dans la zone II ($0,5 < f_m(\text{OPA}) < 0,7$) du diagramme de phases des mélanges binaires d'UI et d'OPA, les échantillons cristallins à température ambiante deviennent des cristaux liquides smectiques

au-dessus de la première transition de phase. Une deuxième transition de phase est observée à l'intérieur de la phase cristal liquide. Le mélange devient liquide et isotrope au-delà de la troisième transition.

Zone III : $f_m(\text{OPA}) > 0,7$

Seul l'échantillon UOP14 a été étudié par DSC dans la zone III ($f_m > 0,7$) du diagramme de phases (Figure III.36). Deux transitions de phase sont observées sur le thermogramme de l'échantillon UOP14, à 54°C et 92°C.

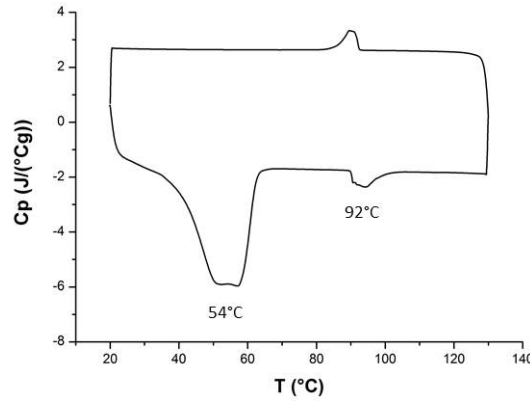


FIGURE III.36 – Courbe DSC du mélange UOP14 enregistrée à 5°C/min. Les pics endothermiques sont orientés vers le bas.

A température ambiante, la comparaison entre les diagrammes SAXS/WAXS du mélange UOP14 et de l'acide octylphosphonique (OPA) montre que le mélange est constitué de plusieurs phases solides (Figure III.37). La première ($\Delta q = 0,29 \text{ \AA}^{-1}$), symbolisée par des * sur les diagrammes, correspond à l'OPA seul qui forme une phase lamellaire de pas égal à 22 Å. Une deuxième série de pics ($\Delta q = 0,21 \text{ \AA}^{-1}$), symbolisée par des + sur le diagramme, correspond à une phase lamellaire de pas égal à 30 Å, différente de la phase lamellaire mixte observée dans les échantillons situés dans la zone I du diagramme de phases (Figure III.29). Les pics de Bragg supplémentaires sur le diagramme SAXS/WAXS du mélange UOP14 à température ambiante n'ont pas été attribués.

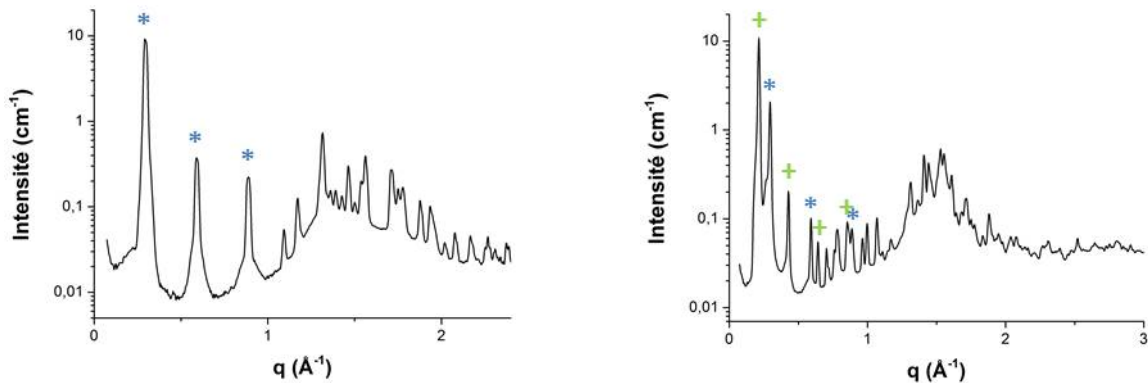


FIGURE III.37 – Diagramme SAXS/WAXS de OPA seul et du mélange UOP14 à température ambiante. A gauche : OPA seul. A droite : mélange UOP14.

Les * indiquent la position des pics SAXS caractéristiques d'OPA. Les + indiquent la position des pics SAXS de la deuxième phase lamellaire.

A 80°C , la température est entre les deux transitions observées en DSC pour l'échantillon UOP14. Le diagramme SAXS/WAXS de ce mélange (Figure III.38) ressemble fortement à celui de l'échantillon UOP12 à 80°C (Figure III.34) : il y a deux pics de Bragg fins au sommet et évasés à la base. L'échantillon UOP14 est donc un cristal liquide smectique, de période égale à 22 \AA , à 80°C .

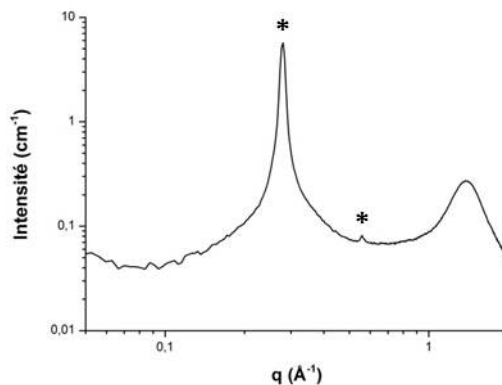


FIGURE III.38 – Diagramme SAXS/WAXS du mélange UOP14 à $T = 80^{\circ}\text{C}$. Les pics de Bragg (*) ont une forme compatible avec le profil habituellement obtenu pour un cristal liquide smectique.

A 130°C , la température est au-dessus des deux transitions observées en DSC, le mélange UOP14 est liquide et homogène, ce qui est confirmé par le diagramme SAXS/WAXS du mélange UOP14 à 130°C (Figure III.39).

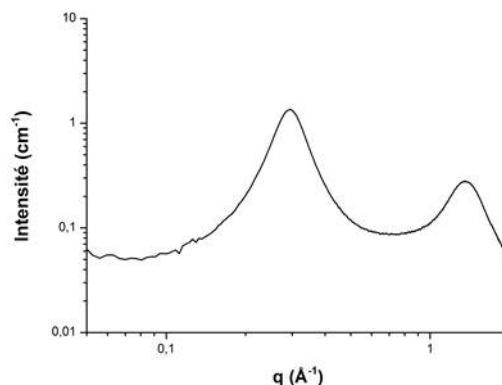


FIGURE III.39 – Diagramme SAXS/WAXS du mélange UOP14 à $T = 130^{\circ}\text{C}$.

Dans la zone III ($f_m(\text{OPA}) > 0,7$) du diagramme de phases, il ne semble pas y avoir de transition de phase à l'intérieur du domaine cristal liquide, contrairement à ce qui est observé dans la zone II ($0,5 < f_m(\text{OPA}) < 0,7$).

Le diagramme de phases du système binaire UI/OPA comporte trois zones à l'intérieur desquelles la structure des mélanges est différente (Figure III.26). Néanmoins, à température ambiante, il semble toujours y avoir un complexe d'UI et d'OPA de structure lamellaire qui se forme. Son pas, 33 \AA dans la zone I, 31 \AA dans la zone II et 30 \AA dans la zone III, semble diminuer quand la quantité d'OPA augmente. Cela n'est pas surprenant car la chaîne alkyle de l'OPA (8 carbones) est plus courte que celle de l'UI (11 carbones) donc plus il y a d'OPA dans le complexe, plus la taille moyenne des molécules qui le composent est petite. Le complexe coexiste, dans la zone I et dans la zone III avec un des composants pur en excès (UI dans la zone I et OPA dans la zone III).

Une phase intermédiaire cristal liquide est observée dans la zone II ($0,5 < f_m(\text{OPA}) < 0,7$) et dans la zone III ($f_m(\text{OPA}) > 0,7$). Ces phases cristal liquide sont légèrement différentes entre elles car dans la zone II, une transition de type smectique A-smectique C est observée à l'intérieur de la phase cristal liquide alors que dans la zone III, aucune transition n'est observée dans la phase cristal liquide.

L'étude du diagramme de phase a permis de montrer que la composition des mélanges binaires d'UI et d'OPA a une influence sur leur structure dans une large gamme de températures (de la température ambiante à 130°C). Des phases lamellaires mixtes, qui devraient avoir des propriétés intéressantes de conduction protonique, se forment à température ambiante. Certains échantillons présentent une phase cristal liquide smectique. La diffusion des protons à l'intérieur de ce type de phase pourrait être facilitée par rapport à l'intérieur d'une phase solide qui est plus rigide.

III.3.2 Conduction protonique

La conduction protonique de mélanges d'UI et d'OPA a été étudiée par spectroscopie d'impédance. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec C. Laberty, du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), au Collège de France. Les premières mesures ont été réalisées sur les mélanges binaires d'UI et d'OPA présentés précédemment. Les échantillons, en poudre à température ambiante, sont pressés entre deux pastilles de cuivre. Le montage obtenu (échantillon avec les deux pastilles de cuivre) est introduit dans l'appareil pour faire les mesures de spectroscopie d'impédance.

La courbe obtenue par spectroscopie d'impédance du mélange UOP14 est représentée sur la Figure III.40. L'intersection du demi-cercle avec la droite se situe à $z' = 16,4 \text{ k}\Omega$. Les dimensions de l'échantillon sont : $e = 0,47 \text{ mm}$ et $S = 113,1 \text{ mm}^2$. La conductivité protonique de cet échantillon est donc : $\sigma = \frac{e}{S} \cdot \frac{1}{z'} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$.

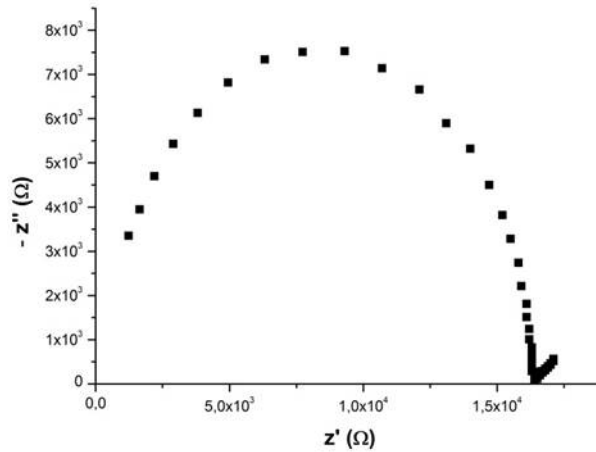


FIGURE III.40 – Courbe obtenue par spectroscopie d'impédance ($-z'' = f(z')$) pour le mélange UOP14 à température ambiante, avec 40 % d'humidité.

Des courbes du même type que celle qui a été obtenue pour l'échantillon UOP14 (Figure III.40) ont été obtenues pour les autres échantillons. La Figure III.41 représente la conductivité protonique des différents échantillons en fonction de leur composition (fraction massique d'OPA). Les barres verticales indiquent les différentes zones observées lors de l'étude du diagramme de phases des mêmes mélanges (Figure III.26). La conductivité des mélanges est d'autant plus grande qu'ils contiennent une grande

quantité d'acide phosphonique.

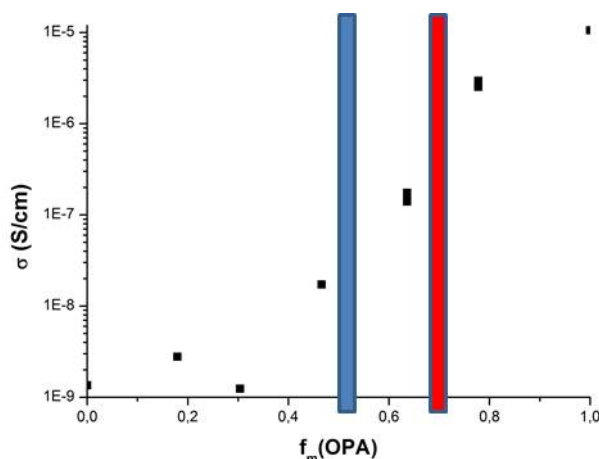


FIGURE III.41 – Conductivité protonique de mélanges binaires d'UI et d'OPA en fonction de la fraction massique d'OPA. Les barres verticales indiquent les frontières entre les zones observées sur le diagramme de phase binaire (Figure III.26).

Les valeurs de conduction protonique sont plus basses que ce qui avait été observé pour des mélanges anhydres d'undécylimidazole et d'acide phosphorique étudiés (jusqu'à 10^{-3} S/cm à 150°C) par Yamada et al. [80]. Les échantillons étudiés par Yamada et al. sont préparés par dépôt de quelques gouttes de solution de chaque espèce dans l'éthanol sur un fritté de verre qui est séché avant de réaliser les mesures de conduction protonique entre 70°C et 160°C . Les échantillons que nous avons étudiés sont sous forme de poudre, pressée pour en faire une pastille, il est alors possible que la conduction des protons soit limitée par le passage des protons d'un grain au suivant. La mise en forme des tensioactifs dans une microémulsion bicontinue pourrait résoudre ce problème. De plus, les mesures de conduction protonique ont été réalisées à température ambiante (environ 20°C), ce qui peut expliquer en partie la faible conduction protonique des échantillons par rapport à ce qui avait été observé par Yamada et al. [80].

Il ne semble pas y avoir de composition pour laquelle le mélange des deux composants a une meilleure conductivité que l'acide phosphonique seul, contrairement à ce qui avait été observé par Yamada et al. dans des mélanges anhydres d'undécylimidazole et d'acide phosphorique [80]. Cette différence peut être due à la quantité d'eau contenue dans les mélanges. En effet, l'acide phosphonique est très hygroscopique et nous n'avons pas particulièrement cherché à éliminer ou à contrôler la quantité d'eau contenue dans les échantillons au moment des mesures. Il est donc possible qu'une partie de la conductivité protonique observée soit due à la présence d'eau qui est d'autant plus grande que le mélange contient beaucoup d'acide phosphonique.

Ces résultats sont les premières mesures de conduction protonique effectuées sur une partie des systèmes qui devraient former des microémulsions solidifiées. Ils permettent d'affirmer que les mélanges utilisés comme tensioactifs et co-tensioactifs dans la préparation des microémulsions solidifiées sont bien conducteurs de protons. Cette donnée est essentielle pour la conception de microémulsions solidifiées utilisables comme membranes conductrices de protons dans la conception de piles à combustible.

Les mesures de conduction protoniques présentées précédemment sont des résultats préliminaires qui devront être complétés par des mesures sur d'autres échantillons, en changeant le taux d'humidité et la température. Les résultats obtenus permettront de sélectionner des rapports UI/OPA intéressantes en

terme de conduction protonique pour préparer des microémulsions solidifiées. La conduction protonique de mélanges d'undécylimidazole et d'acide phosphonique avec un verre organique pourra aussi être mesurée.

La suite de ce manuscrit présente l'étude, à l'état liquide et à l'état solide, de mélanges contenant un verre organique, le tensioactif undécylimidazole (UI) avec un co-tensioactif puis du glycérol. Les mélanges de tensioactif (UI) avec l'acide octylphosphonique cristallisent à température ambiante, ce qui peut avoir pour effet de modifier la structure des mélanges lors de la solidification, comme ce qui a été observé au Chapitre II. Pour limiter ce risque, il est possible d'utiliser un co-tensioactif à chaîne plus courte que l'OPA : l'acide butylphosphonique (BPA, $C_4H_9PO_3H_2$) est le co-tensioactif qui sera utilisé dans la suite.

III.4 Mélanges contenant des verres organiques

Le système présenté au début de ce chapitre comporte quatre composants : verre organique, undécylimidazole, acide phosphonique et glycérol. L'étude d'un diagramme quaternaire dans son ensemble nécessiterait de préparer un grand nombre d'échantillons. Dans notre cas, le verre organique est synthétisé au laboratoire en grande quantité (5 à 10 g par synthèse) mais ce n'est pas suffisant pour explorer entièrement le diagramme de phases du système quaternaire. Nous avons donc choisi d'étudier des mélanges binaires ou ternaires de composants qui formeront le mélange quaternaire. Cette étude permettra de comprendre les interactions entre les différents composants est de choisir des mélanges dans lesquels la formation de microémulsions solidifiées sera la plus probable en ajoutant le ou les composants manquants.

III.4.1 Mélanges ternaires verre/tensioactif/co-tensioactif

Le verre organique et les tensioactifs (undécylimidazole et acide phosphonique) devraient apporter les propriétés importantes au matériau que nous souhaitons préparer. En effet, le verre permettra d'avoir un matériau solide et les tensioactifs lui donneront des propriétés de transport protonique. Le diagramme ternaire du mélange verre organique/tensioactif/co-tensioactif a donc été étudié à haute température et à température ambiante, après refroidissement.

L'étude de ce diagramme ternaire permettra de délimiter des zones intéressantes dans lesquelles les mélanges sont monophasiques à haute température et ne cristallisent pas à température ambiante. L'ajout de glycérol pourrait ensuite permettre de gonfler les structures observées et ainsi améliorer la conduction des protons à l'intérieur du matériau.

Etude du diagramme ternaire

Les mélanges ternaires de verre diisobutyl, tensioactif (undécylimidazole) et co-tensioactif (acide butylphosphonique) ont été étudiés à haute température puis à température ambiante. Le verre utilisé est le verre diisobutyl car sa température de transition vitreuse ($T_g = 47^\circ C$) est plus éloignée de la température ambiante que celle du verre dibutyl ($T_g = 23^\circ C$), ce qui diminue la probabilité que les mélanges étudiés cristallisent à cause du verre à température ambiante.

A haute température (130°C), tous les échantillons sont monophasiques et isotropes. Lorsque les échantillons sont sortis du bain thermostaté et laissés revenir à température ambiante (environ 20°C), certains deviennent turbides alors que les autres restent transparents pendant au moins une semaine (Figure III.42). La turbidité est généralement associée à la cristallisation à l'intérieur de l'échantillon. Les mélanges qui restent transparents à température ambiante sont amorphes, leur structure ne devrait pas changer lors de la solidification. A l'intérieur des échantillons amorphes, la dynamique des molécules est fortement ralentie par rapport au liquide mais elle n'est pas arrêtée, il est donc possible que les échantillons amorphes cristallisent à température ambiante sur le long terme (mois, années...). Cette cristallisation est proche de ce qui a été observé pour le verre diisobutyl chauffé à une température située entre sa température de transition vitreuse et sa température de fusion.

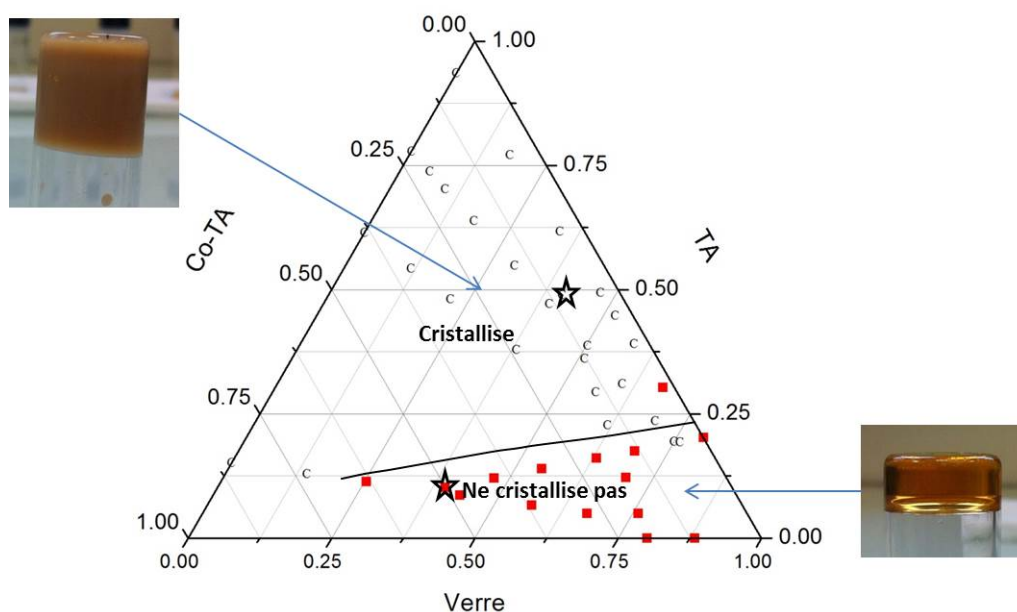


FIGURE III.42 – Diagramme ternaire des mélanges de verre diisobutyl, undécylimidazole (TA) et acide butylphosphonique (Co-TA) à température ambiante. Les photos représentent un échantillon solide cristallisé (à gauche) et un échantillon solide qui n'a pas cristallisé (à droite). La position des échantillons étudiés en SAXS/WAXS est symbolisée par une étoile, leur composition est résumée dans le Tableau III.5.

La quantité de tensioactif influence fortement la cristallisation du système (Figure III.42). En effet, les mélanges contenant beaucoup de tensioactif cristallisent beaucoup plus facilement que les mélanges qui en contiennent peu. De la même façon, plus les mélanges contiennent une quantité importante de verre organique, moins ils cristalliseront. Pour une quantité de verre et de tensioactif donnée, plus le mélange contient de co-tensioactif, moins il cristallisera facilement.

Etude de la structure de quelques échantillons à température ambiante

Pour confirmer les observations sur l'influence de la quantité de tensioactif sur la cristallisation des échantillons (Figure III.42), la structure de certains échantillons a été étudiée par SAXS/WAXS à température ambiante. Les échantillons choisis (Tableau III.5) contiennent des proportions de verre identiques (40 % en masse) mais des fractions de tensioactif et co-tensioactif différentes.

Echantillon	Verre diisobutyl	Undécylimidazole	Acide phosphonique
Riche en UI	0,41	0,49	0,1
Riche en BPA	0,4	0,1	0,5

TABLE III.5 – Composition (fractions massiques) des échantillons verre diisobutyl/UI/acide phosphonique étudiés en SAXS/WAXS. La mélange riche en UI cristallise à température ambiante et le mélange riche en BPA ne cristallise pas à température ambiante (Figure III.42)

Les courbes obtenues par SAXS/WAXS sur ces deux mélanges à température ambiante sont représentées sur les Figures III.43 et III.44. Le mélange riche en UI cristallise à température ambiante, ce qui est confirmé par la présence de pics de Bragg sur la courbe SAXS/WAXS correspondante (Figure III.43). Les pics caractéristiques de l'undécylimidazole (symbolisés par des * sur la courbe) sont visibles dans dans la partie SAXS de la courbe. Quelques pics supplémentaires sont observés, en particulier à $0,85 \text{ \AA}^{-1}$, qui ne correspond ni au tensioactif ni au co-tensioactif. Ce pic peut être dû à l'association entre les deux tensioactifs ou entre le verre et les tensioactifs. La ligne de base de la courbe correspondant à l'échantillon riche en UI est déformée par deux bosses larges, qui correspondent au verre (Figure III.23, page 87), présent en grande quantité dans le mélange. La courbe SAXS/WAXS de l'échantillon riche en UI présente donc à la fois les caractéristiques du verre et du tensioactif undécylimidazole.

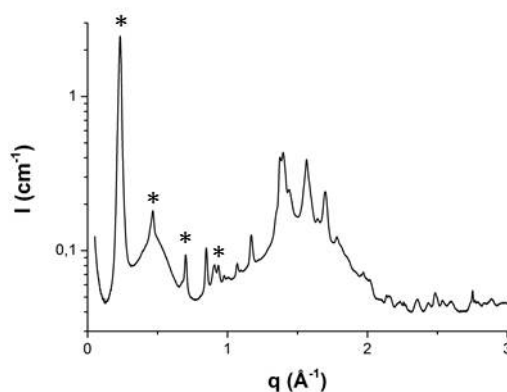


FIGURE III.43 – SAXS/WAXS du mélange ternaire verre diisobutyl/undécylimidazole/acide phosphonique riche en UI (Tableau III.5) qui cristallise à température ambiante. (* : pics caractéristiques de l'undécylimidazole)

La courbe SAXS/WAXS correspondant au mélange riche en BPA (Figure III.44) ne présente pas de pic de Bragg, ce qui confirme que l'échantillon n'est pas cristallisé. Une raison à cela est que le mélange riche en BPA contient peu de tensioactif undécylimidazole, qui est notamment responsable de la cristallisation dans le mélange riche en UI. Pour préparer des microémulsions dont la structure ne change pas lors de la solidification, il sera donc nécessaire d'incorporer un minimum d'undécylimidazole dans les mélanges quaternaires.

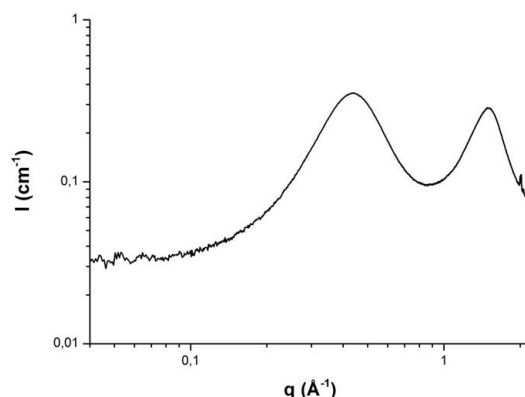


FIGURE III.44 – SAXS/WAXS du mélange ternaire verre diisobutyl/undécylimidazole/acide phosphonique riche en BPA (Tableau III.5) qui ne cristallise pas à température ambiante.

La structure du mélange riche en BPA à température ambiante semble en faire un bon point de départ pour préparer des mélanges quaternaires qui ne cristalliseront pas à l'état solide. Mais ce mélange n'est pas solide à température ambiante, il est très visqueux. S'il est possible d'incorporer suffisamment de glycérol dans le mélange riche en BPA à haute température pour obtenir une microémulsion, il est peu probable que le matériau obtenu soit plus solide à température ambiante que le mélange sans glycérol car le glycérol est liquide à température ambiante.

L'étude des mélanges ternaires contenant un verre organique, le tensioactif et le co-tensioactif a permis de montrer que la quantité de tensioactif et de co-tensioactif joue sur la cristallisation des mélanges à température ambiante. En particulier, pour obtenir des mélanges qui ne cristallisent pas à température ambiante tout en étant solides, il semble qu'une majorité de verre et peu de tensioactif et co-tensioactif soit nécessaire.

La suite du manuscrit est consacrée à des systèmes contenant du glycérol. Le système ternaire verre/UI/glycérol est étudié à haute température ($T = 130^\circ\text{C}$) puis quelques échantillons quaternaires sont présentés.

III.4.2 Mélanges ternaires verre/undécylimidazole/glycérol

Un autre système ternaire a été étudié à haute température. Il est composé de verre organique (phase apolaire), de glycérol (phase polaire) et d'undécylimidazole (tensioactif). Le verre organique choisi est le verre dibutyl car sa synthèse ne nécessite pas d'étape de purification et il a été obtenu avec un meilleur rendement que le verre diisobutyl. De plus, cette étude est réalisée uniquement à haute température, il n'y aura donc pas de problème liés à la cristallisation du verre. Il devrait être possible de préparer des microémulsions à partir de ces trois espèces : le verre dibutyl est une phase apolaire, le glycérol est une phase polaire et l'undécylimidazole est un tensioactif.

Etude de mélanges binaires

Quelques mélanges binaires ont d'abord été préparés pour étudier la miscibilité des trois composants à 150°C (Figure III.45). Le verre et le glycérol forment un mélange biphasique (Figure III.45, à gauche)

dont la phase supérieure est jaune, comme le verre, et la phase inférieure est incolore, comme le glycérol. Le verre et le glycérol ne sont donc pas miscibles, ce qui était attendu car dans le système étudié le verre joue le rôle de la phase apolaire et le glycérol joue le rôle de la phase polaire. Le tensioactif (undécylimidazole) est plus soluble dans le verre (Figure III.45, au milieu) que dans le glycérol (Figure III.45, à droite).



FIGURE III.45 – Photos de quelques mélanges binaires à 150°C. A gauche : mélange de verre et de glycérol (fractions massiques : 0,3/0,7). Au milieu : mélange de verre et undécylimidazole (fractions massiques : 0,83/0,17). A droite : mélange de glycérol et undécylimidazole : (fractions massiques : 0,83/0,17). L'agitateur magnétique utilisé pour homogénéiser les mélanges (avant de les laisser reposer pour atteindre l'équilibre thermodynamique) est visible sur les deux dernières photos.

L'étude des mélanges binaires a permis de confirmer que le verre et le glycérol sont immiscibles, ils vont pouvoir être utilisés respectivement en tant que phase apolaire et phase polaire pour former des microémulsions. Le tensioactif, plus soluble dans le verre organique que dans le glycérol, devrait se mettre à l'interface entre les deux phases.

Diagramme de phases du mélange ternaire à 150°C

Le diagramme de phases du mélange ternaire de verre, glycérol et undécylimidazole a été étudié à 150°C (Figure III.46). Pour cela, des mélanges binaires de verre et tensioactif ou verre et glycérol ont été préparés. Le troisième composant (glycérol et/ou tensioactif) a ensuite été ajouté par petites quantités. De cette manière, il est possible d'explorer le diagramme de phases en suivant des lignes de dilution tout en optimisant la quantité de verre organique utilisée.

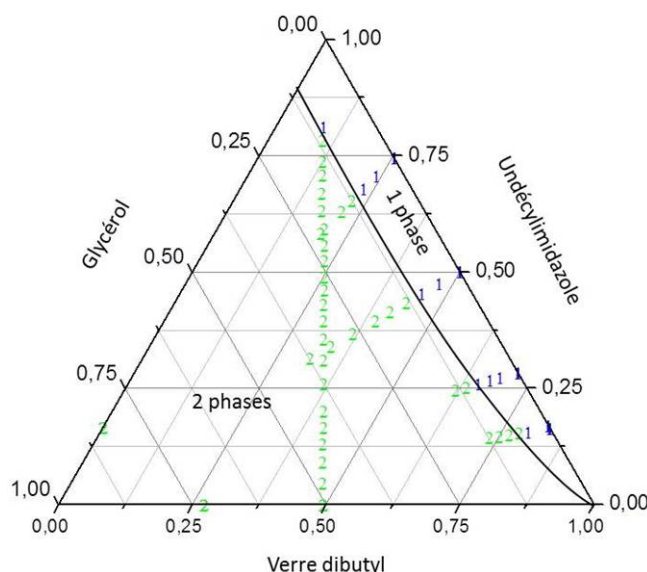


FIGURE III.46 – Diagramme ternaire du système verre dibutyl/UI/glycérol à 150°C.

Le diagramme ternaire des mélanges de verre organique, undécylimidazole et glycérol à 150°C est représenté sur la Figure III.46. Quelques échantillons monophasiques sont observés, ils se situent dans un domaine contenant moins de 10 % en masse de glycérol. Les autres mélanges étudiés sont tous biphasiques. Aucun mélange triphasique n'a été observé lors de l'étude du diagramme ternaire verre dibutyl/UI/glycérol. Les microémulsions bicontinues ayant généralement une composition proche de celle de la phase intermédiaire de mélanges triphasiques, il semble alors peu probable de pouvoir préparer une microémulsion bicontinue avec les trois composants étudiés et à cette température.

Les mélanges binaires de verre et de tensioactif sont monophasiques en toutes proportions à 150°C et les mélanges de tensioactifs et glycérol sont biphasiques à haute température (Figure III.45, à droite). Le tensioactif semble donc avoir une affinité beaucoup plus grande pour le verre que pour le glycérol. Il est possible que, dans les systèmes ternaires, le tensioactif se trouve préférentiellement dans la phase verre plutôt qu'à l'interface entre le verre et le glycérol. Cela permettrait d'expliquer la possibilité de n'incorporer qu'une petite quantité de glycérol dans les mélanges de verre et de tensioactif (Figure III.46). L'ajout d'un co-tensioactif, plus soluble dans le glycérol et qui s'associerait au tensioactif undécylimidazole semble être une solution pour résoudre ce problème. Les co-tensioactifs choisis sont des acides phosphoniques car ils ont de propriétés de transport protonique intéressantes et devraient s'associer avec le tensioactif imidazole [80].

III.4.3 Etude de quelques mélanges quaternaires

Quelques mélanges quaternaires de verre organique, undécylimidazole, acide butylphosphonique et glycérol ont été étudiés. Aucun n'est monophasique à haute température (130°C) mais un mélange biphasique avec la phase supérieure largement majoritaire a été préparé avec chacun des deux verres organiques et a permis d'affirmer que les deux verres ont des comportements identiques dans les mélanges à haute température. Un second mélange a attiré notre attention car il est biphasique bien que ne contenant que très peu de verre.

Mélanges presque monophasiques

Deux mélanges de composition identique ont été préparés avec chacun des verres organiques synthétisés au laboratoire. Ils contiennent 30 % en masse de verre (dibutyl ou diisobutyl), 24,6 % en masse de glycérol, 17,9 % en masse d'acide butylphosphonique et 27,6 % en masse d'undécylimidazole. Les différents composants sont pesés puis les échantillons sont mis dans un bain thermostaté à 130°C. Les deux échantillons sont biphasiques (Figure III.47) avec la phase supérieure (marron) largement majoritaire par rapport à la phase inférieure (incolore).



FIGURE III.47 – Mélanges quaternaires (verre/UI/acide phosphonique/glycérol = 30/27,6/17,9/24,6 en masse) quasi-monophasiques à haute température ($T = 130^{\circ}\text{C}$). La ligne modélise l'interface entre les deux phases. A gauche : mélange préparé avec du verre dibutyl. A droite : mélange préparé avec du verre diisobutyl.

L'utilisation d'un verre ou de l'autre n'a donc pas d'influence sur les mélanges et le diagramme de phases à haute température ($T = 130^{\circ}\text{C}$). La T_g du verre dibutyl (23°C) étant plus proche de la température ambiante que celle du verre diisobutyl (46°C), il peut y avoir des différences de comportement à l'état solide. En particulier, les mélanges contenant le verre dibutyl devraient cristalliser plus facilement que ceux contenant le verre diisobutyl. Dans la suite de l'étude, le verre diisobutyl a été utilisé pour minimiser le risque de cristallisation à température ambiante.

Les échantillons précédents sont quasiment monophasiques à haute température et contiennent des quantités de verre et de glycérol très proches (30 % en masse de verre et 24,6 % en masse de glycérol). La phase supérieure, majoritaire, contient donc chacun des quatre composants. L'analyse élémentaire (Tableau III.6) de cette phase a permis d'en déterminer la composition. Les éléments étudiés sont : carbone, hydrogène, azote, phosphore et oxygène.

	C	H	N	P	O
Composition globale*	0,585	0,094	0,091	0,04	0,19
Phase supérieure	0,586	0,096	0,091	0,036	0,17

TABLE III.6 – Fractions massiques des différents éléments étudiés par analyse élémentaire de la phase supérieure d'un échantillon quasi-monophasique. (* : valeurs calculées à partir des quantités de chaque composants introduites lors de la préparation du mélange)

Il y a peu de différence entre les quantités de carbone, d'hydrogène et d'azote du mélange global et de la phase supérieure du mélange. En revanche, la quantité d'oxygène dans la phase supérieure est plus faible que dans le mélange global. Une partie du glycérol, seuls composants à contenir des atomes d'oxygène et pas d'atomes de phosphore, est donc expulsée de la phase supérieure pour former la phase inférieure. Cette dernière a un très faible volume, la plus grande partie du glycérol introduit dans le mélange est donc dans la phase supérieure.

La préparation d'un échantillon de composition proche mais plus pauvre en glycérol que celles des échantillons quasi-monophasiques étudiés précédemment devrait permettre de préparer un mélange monophasique et isotrope à 130°C . Il serait ensuite intéressant d'étudier sa structure et son comportement thermique pour vérifier si cet échantillon permettrait de préparer des microémulsions solidifiées.

Mélange biphasique contenant très peu de verre

Un autre mélange quaternaire a attiré notre attention : il a été préparé à partir d'un mélange ternaire de glycérol, undécylimidazole et acide butylphosphonique (fraction massiques : 0,63/0,19/0,18), monophasique à 130°C, auquel a été ajoutée une petite quantité de verre (moins de 3 % en masse). Le mélange devient rapidement biphasique à 130°C avec des phases de volume quasiment identique (Figure III.48).

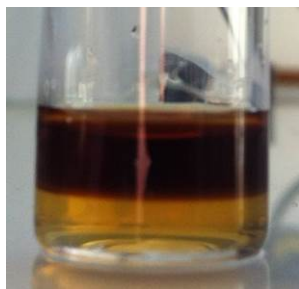


FIGURE III.48 – Mélange quaternaire (verre/UI/acide phosphonique/glycérol = 2,8/18,3/17,9/61 en masse) biphasique à 130°C. Les deux phases ont des volumes équivalents alors qu'il y a très peu de verre.

Les phases polaires et apolaires du mélange quaternaire sont respectivement le glycérol et le verre diisobutyl. Les quantités de chacune de ces phases dans le mélange présenté précédemment sont très différentes : 61 % en masse de glycérol et 2,8 % en masse de verre. Les deux phases du mélange biphasique devraient donc avoir des volumes très différents, ce qui n'est pas le cas (Figure III.48). Des échantillons de chaque phase ont été envoyés en analyse élémentaire pour en connaître la composition (Tableau III.7). La composition de la phase inférieure est très proche de la composition du glycérol seul. L'ajout de verre dans le mélange monophasique de glycérol, undécylimidazole et acide butylphosphonique provoque donc le relargage du glycérol qui forme la phase inférieure. La phase supérieure est composée d'un mélange de tensioactifs et de verre.

	C	H	N	P	O
Composition globale	0,46	0,092	0,028	0,04	0,38
Phase supérieure	0,502	0,094	0,048	0,071	0,257
Phase inférieure	0,39	0,091	0,003	0,006	0,51
Glycérol*	0,39	0,088			0,52

TABLE III.7 – Résultat d'analyse élémentaire d'un échantillon biphasique contenant peu de verre. (* : valeurs calculées à partir de la structure chimique du glycérol)

L'étude de cet échantillon, qui est biphasique bien que ne contenant que très peu de verre montre que les tensioactifs sont plus solubles dans le verre que dans le glycérol. De plus, il ne semble possible d'incorporer que très peu de glycérol pour obtenir un mélange quaternaire (verre, undécylimidazole, acide phosphonique et glycérol) monophasique à 130°C. Des mélanges contenant uniquement du verre et des tensioactifs, sans glycérol, ont ensuite été étudiés.

III.5 Conclusion sur les mélanges contenant des verres organiques

L'utilisation d'une phase apolaire solide mais non cristallisée à température ambiante semble être une voie simple pour limiter les changements de structure lors du passage de l'état liquide à l'état solide dans la préparation de microémulsions solidifiées. L'utilisation de tensioactifs conducteurs de protons donnera aux matériaux ainsi préparés des propriétés permettant de les utiliser en tant que membrane conductrice de protons.

Deux verres organiques, dont la structure est très proche mais les propriétés (en particulier température de transition vitreuse) sont différentes, ont été synthétisés au laboratoire. La synthèse se fait en deux étapes, avec un rendement quantitatif : 93 % pour le verre dibutyl et 75 % pour le verre diisobutyl. Le rendement plus faible pour le verre diisobutyl est en grande partie dû à la nécessité de purifier le produit par flash-chromatographie pour supprimer les traces de diisobutylamine à la fin de la synthèse. Le rendement quantitatif de la synthèse des verres organiques permet de préparer les verres en grande quantité (entre 5 et 10 g par synthèse) et de les utiliser comme phase apolaire dans la formulation des microémulsions solidifiées. Pour cela, les verres sont associés à des tensioactifs conducteurs protoniques (undécylimidazole et acide phosphonique) et à du glycérol qui joue le rôle de phase polaire.

La conduction protonique sera apportée aux mélanges par l'utilisation de tensioactif et co-tensioactif conducteurs de protons. L'étude du comportement thermique (DSC) et de la structure (SAXS/WAXS) de mélanges binaires de tensioactifs et co-tensioactifs a permis de tracer le diagramme de phases de ces systèmes. Trois zones à l'intérieur desquelles le comportement des échantillons est identique ont été délimitées. En particulier, des phases cristal liquide sont observées dans les deux zones les plus riches en acide phosphonique du diagramme de phases. Les premières mesures de conduction protonique ont été réalisées sur des mélanges de tensioactif et co-tensioactif. Il semble que la conductivité des mélanges soit d'autant plus grande que le mélange contient beaucoup d'acide phosphonique. Il est possible qu'une partie de la conductivité protonique mesurée soit due à la présence d'eau dans les échantillons, qui n'a pas été contrôlée lors des expériences. Les valeurs de conduction protonique obtenues pourraient également être limitées par le passage des protons d'un grain au suivant car les échantillons étudiés étaient sous forme de poudre. La mise en forme des tensioactifs sous forme d'un réseau continu dans une microémulsion bicontinue devrait permettre résoudre ce problème.

La conduction protonique des mélanges de tensioactif et co-tensioactif ayant été vérifiée, il est possible de les associer aux verres organiques et au glycérol pour essayer de préparer des microémulsions solidifiées. L'utilisation du verre dibutyl ou diisobutyl pour préparer les mélanges n'a pas d'influence sur le diagramme de phases des systèmes à haute température. En revanche, la température de transition vitreuse du verre diisobutyl ($T_g = 47^\circ\text{C}$) étant supérieure à celle du verre dibutyl ($T_g = 23^\circ\text{C}$, proche de la température ambiante), le verre diisobutyl a été utilisé pour les études à température ambiante. En effet, plus la température d'étude est éloignée de la température de transition vitreuse, plus la probabilité de réorganisation à l'état solide est faible. Les mélanges sans glycérol sont tous monophasiques et liquides à haute température mais leur structure à température ambiante dépend fortement de la quantité de tensioactifs qu'ils contiennent. L'étude par SAXS/WAXS d'échantillons cristallisés et non cristallisés a permis de confirmer cette observation.

Quelques échantillons contenant les quatre composants (verre organique, tensioactif, co-tensioactif et glycérol) ont été préparés et étudiés à haute température. Les microémulsions bicontinues sont

généralement obtenues, sous forme de mélanges monophasiques et isotropes, avec des quantités de phase polaire et apolaire équivalentes. Il n'a pas été possible de préparer d'échantillons monophasiques à haute température contenant une quantité de glycérol proche de la quantité de verre. Les tensioactifs et co-tensioactifs utilisés semblent avoir une affinité plus forte pour le verre que le glycérol et ne pas se placer à l'interface entre les deux phases pour diminuer suffisamment la tension interfaciale et former une microémulsion.

Ce chapitre présente un système prometteur pour préparer des microémulsions solidifiées avec des propriétés intéressantes de conduction protonique, qui pourront être utilisées comme membrane conductrice de protons. Les matériaux préparés devraient permettre de résoudre les principaux problèmes des membranes conductrices de protons actuelles, principalement liés à l'eau : gestion des transporteurs de protons (eau) qui diffusent en même temps que les protons, et problèmes mécaniques liés au gonflement et dégonflement des membranes.

L'utilisation d'un verre organique (phase apolaire, solide à température ambiante) permettra de limiter les changements de structure lors du passage de l'état liquide à l'état solide. De plus, son utilisation devrait permettre d'éviter les phénomènes de gonflement et dégonflement de la membrane.

Les propriétés de conduction protonique seront données au matériau par l'utilisation de tensioactif conducteurs protoniques qui permettront la circulation des protons à l'intérieur du matériau sans déplacement des transporteurs. En effet, les transporteurs de protons (tensioactif et co-tensioactif) devraient être fixés à l'intérieur de la structure du matériau lors de la solidification.

Il serait intéressant de poursuivre l'étude des systèmes contenant des verres organiques et des tensioactifs conducteurs protoniques. Les points les plus importants seront discutés dans la suite de ce manuscrit.

Conclusion Générale et Perspectives

La conception de nouvelles membranes conductrices protoniques pour la fabrication de piles à combustible utilisables à température ambiante est un enjeu pour le développement de sources d'énergie alternatives non polluantes. Les propriétés de conduction protonique des membranes polymères actuellement utilisées sont très sensibles à l'eau. En effet, l'eau est le principal transporteur de protons et diffuse d'un côté à l'autre de la membrane pendant le fonctionnement des piles à combustible. Il est alors nécessaire de gérer en permanence la quantité d'eau de chaque côté de la membrane pour que la pile soit efficace. Une solution à ce problème est la conception de nouvelles membranes dans lesquelles le transport des protons se fait par échange de ces derniers le long d'un réseau continu de transporteurs fixés à l'intérieur du matériau.

En milieu liquide, les microémulsions bicontinues ont une structure qui pourrait répondre à ce critère. Ce sont des liquides nanostructurés à l'équilibre thermodynamique dont les phases polaire et apolaire sont séparées par un film continu de tensioactifs. En utilisant des tensioactifs conducteurs de protons, il devrait être possible de préparer des microémulsions à l'intérieur desquelles les protons peuvent circuler le long du film de tensioactifs. Mais les microémulsions étant des liquides, il est nécessaire de figer leur structure pour les utiliser comme membrane conductrice de protons. La préparation de solides nanostructurés à partir de microémulsions implique le passage d'un état d'équilibre thermodynamique (microémulsion liquide) à un état hors d'équilibre (microémulsion solidifiée) et est généralement associé à un changement de structure du mélange.

C'est principalement sur cette problématique que s'est construit le projet de recherche dont les résultats sont décrits dans ce manuscrit. Deux systèmes basés sur des huiles solides à température ambiante associées à des tensioactifs conducteurs de protons ont été étudiés. L'idée générale était de préparer des microémulsions bicontinues à haute température (au-dessus du point de fusion de l'huile) puis de refroidir le mélange pour obtenir un matériau solide nanostructuré.

Dans le premier système, présenté au Chapitre II de ce manuscrit, l'huile solide à température ambiante est un acide gras, l'acide myristique, dont le point de fusion est de 52°C. Une partie de l'acide myristique s'insère à l'intérieur du film de tensioactifs en s'associant au tensioactif cationique utilisé, le CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium). Le film mixte de tensioactif ainsi formé a des propriétés intéressantes de conduction protonique grâce à la présence de molécules d'acide myristique protonées et déprotonées. La phase polaire utilisée dans ce système est de l'eau.

Les microémulsions bicontinues préparées avec les mélanges d'acide myristique, de CTAB et d'eau au-dessus de la température de fusion de la phase apolaire (52°C) contiennent une majorité d'acide myristique (70 % en masse). Leur structure bicontinue a été confirmée par des études de diffusion de rayonnement (neutrons et rayons X) aux petits angles (SANS et SAXS). La grande fraction volumique

de phase apolaire (98 %) associée à la structure bicontinue indique que les microémulsions préparées sont des microémulsions "frustrées". La structure apparaît localement lamellaire alors que la fraction volumique de phase apolaire est très élevée. Ce genre de structure est généralement obtenue dans les systèmes de forte rigidité avec une asymétrie de composition et une courbure spontanée nulle, mais il y a très peu d'exemples expérimentaux. Un point remarquable dans les microémulsions préparées et étudiées dans ce chapitre est l'absence d'influence de la réorganisation du film de tensioactifs à 70°C sur la structure globale de la microémulsion.

La structure bicontinue observée à haute température n'a pas pu être conservée à température ambiante. La cristallisation de l'acide myristique est la principale cause de ce problème. Plusieurs vitesses de refroidissement ont été utilisées pour refroidir les microémulsions. Dans tous les cas, le matériau final est un solide constitué de deux phases lamellaires : une phase mixte d'acide myristique, de CTAB et d'eau et une phase composée d'acide myristique seul. Par comparaison avec des études sur la congélation de solutions colloïdales, il en résulte que pour des nanostructures, une vitesse du front de cristallisation de l'ordre du mètre par seconde est nécessaire pour conserver la structure de l'état liquide lors du refroidissement, soit six ordres de grandeur au-dessus des vitesses atteintes pour l'acide myristique. Cette vitesse pourrait éventuellement être atteinte en refroidissant un film de liquide mais ce n'est pas envisageable pour un matériau massif.

Une solution originale à ce problème a été proposée dans le Chapitre III de ce manuscrit, en utilisant des verres organiques comme phase apolaire du second système. En effet, ce sont des matériaux qui cristallisent lentement et peuvent former une phase vitreuse stable. Deux verres organiques ont été synthétisés et caractérisés au laboratoire. A température ambiante, ils se présentent sous forme de solides dont la structure est semblable à celle d'un liquide. Il y a donc peu de changement de structure lors du passage de l'état liquide à l'état solide. Les verres organiques ont donc été utilisés pour la préparation de microémulsions dont la structure ne change pas lors du refroidissement à température ambiante.

Les tensioactifs utilisés dans le second système sont des tensioactifs conducteurs protoniques. L'association des deux tensioactifs choisis (alkylimidazole et acide alkylphosphonique) a été mise en évidence par l'étude de mélanges binaires de ces tensioactifs. La conductivité protonique de ces mélanges a été vérifiée par des mesures préliminaires de conduction protonique.

L'étude de quelques mélanges ternaires de verre organique et tensioactifs a permis de montrer que les tensioactifs sont solubles dans le verre à l'état liquide. La cristallisation des mélanges à température ambiante est influencée par la quantité de tensioactifs : plus les mélanges sont riches en verres, moins ils cristallisent facilement. La solubilité des tensioactifs dans les verres organiques a été confirmée par l'étude de mélanges contenant des verres organiques, des tensioactifs et du glycérol. Très peu de mélanges monophasiques ont été obtenus, il semble impossible de préparer des mélanges monophasiques contenant une fraction massique de glycérol supérieure à 10%. Les mélanges biphasiques sont composés d'une phase (inférieure) de glycérol presque pur et d'une phase (supérieure) composée de verre organique et des tensioactifs, montrant que le glycérol est peu incorporé dans les mélanges de verres et de tensioactifs.

Le second système étudié dans ce manuscrit est prometteur : la conduction protonique des tensioactifs a été vérifiée et il est possible de préparer des mélanges qui ne cristallisent pas à température ambiante contenant un verre organique et des tensioactifs conducteurs protoniques. L'utilisation de

verres organiques devrait permettre de préparer des matériaux dont le gonflement en présence d'eau est limité, ce qui est un avantage pour la tenue mécanique des piles à combustible.

D'une manière plus générale, le travail présenté dans ce manuscrit est une étude originale des problèmes liés à la solidification des microémulsions et en particulier à la conservation de la structure de l'état liquide dans un solide nanostructuré. L'utilisation d'une huile qui ne cristallise pas, ou cristallise très lentement est une voie intéressante pour éviter la restructuration des mélanges pendant la solidification. Outre la solidification des microémulsions bicontinues, l'objectif était d'utiliser des tensioactifs conducteurs de protons, ce qui limite les tensioactifs utilisables pour formuler une microémulsion bicontinue.

Le système proposé à base de verre organique et de tensioactifs conducteurs protoniques est un système original et prometteur pour la fabrication de membranes échangeuses de protons. De nombreux aspects de ce système restent encore à étudier. Pour poursuivre ce travail, il sera intéressant d'étudier la structure et la conductivité protonique de mélanges de verre et tensioactifs même en l'absence de glycérol. Il est possible que l'étude des mélanges sans glycérol montre qu'un simple verre organique dopé avec des espèces conductrices de protons forme un matériau intéressant et utilisable comme membrane conductrice de protons. La structure bicontinue recherchée dans les microémulsions ne s'avérerait donc pas nécessaire.

Lors de leur utilisation en tant que membrane conductrice de protons dans des piles à combustibles, les matériaux obtenus seront soumis à des variations de chaleur et d'humidité. Il sera donc important, par la suite, d'étudier l'influence du taux d'humidité et de la chaleur sur les propriétés mécaniques et de conduction protonique des nouveaux matériaux préparés. De plus, il sera nécessaire de vérifier la stabilité chimique de la membrane car elle sera en contact de milieux fortement oxydants (au niveau de l'anode) et réducteurs (au niveau de la cathode).

Les propriétés de transport protonique des membranes préparées à partir des verres organiques et de tensioactifs conducteurs de protons pourraient être améliorées en ajoutant une phase polaire dans les mélanges. Il serait alors possible de former des microémulsions bicontinues à haute température, ce qui pourrait favoriser le transport des protons en créant des canaux continus le long desquels les protons pourraient se déplacer. Le glycérol est un premier exemple de phase polaire utilisable mais il est aussi possible d'utiliser un autre solvant polaire ou même un liquide ionique polaire. Il est important que la phase polaire choisie soit liquide à la température de préparation des mélanges, vers 130°C ou 150°C pour les systèmes étudiés dans le dernier chapitre de ce manuscrit. La suite de ce travail impliquera donc une recherche de formulation optimale de microémulsion bicontinue à haute température conservant sa structure à basse température. La stabilité de la nanostructure obtenue pourrait être améliorée en utilisant des verres organiques polymérisables. Ces nouveaux composés devraient être facilement synthétisés en substituant un groupement des verres organiques étudiés dans ce manuscrit par une fonction polymérisable.

Annexe A

Matériel et méthodes

A.1 Préparation des échantillons

Mélanges acide myristique/CTAB/eau

Les masses d'acide myristique (Fluka), de CTAB (Sigma-Aldrich) et d'eau MilliQ voulues sont introduites dans un pilulier. L'échantillon est introduit dans un bain thermostaté à 60°C ou 80°C puis agité pour homogénéiser le mélange. Le bain thermostaté est ensuite mis à la température d'étude et l'échantillon est laissé, au moins une semaine, sans agitation, pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Le diagramme de phases a été établi par inspection visuelle des échantillons en lumière directe ou entre polariseur et analyseur croisés. Les microémulsions ont été refroidies à température ambiante, dans un bain de glace, dans l'azote liquide et dans un liquide utilisé pour la cryo-microscopie électronique (cryo freeze aerosol, L4194, Agar).

Les échantillons étudiés par diffusion de neutrons aux petits angles sont préparés de la même façon, en remplaçant partiellement ou totalement l'acide myristique et l'eau par des espèces deutériées (acide myristique deutérié et eau lourde, Eurisotop). Les fractions molaires des différentes espèces (acide myristique, eau, CTAB) sont identiques à celle des échantillons totalement hydrogénés.

Pour l'observation en microscopie confocale, l'eau est remplacée par une solution à 10 $\mu\text{mol/L}$ de rhodamine 6G (Invitrogen).

Mélanges acide myristique et CTAB sans eau

Les quantités d'acide myristique et de CTAB sont pesées et introduites dans un ballon. La quantité minimale de chloroforme nécessaire à dissoudre tout le solide est introduite dans le ballon. Le chloroforme est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif pour obtenir une poudre blanche, mélange d'acide myristique et de CTAB dans les proportions voulues. La poudre est séchée au dessiccateur pour éliminer les traces de solvant (chloroforme).

Mélanges verre organique/undécylimidazole+acide phosponique/glycérol

Les mélanges contenant au moins deux composants – verre organique, undécylimidazole, acide phosphonique et glycérol – sont préparés en introduisant les quantités voulues de chaque composant dans un pilulier en verre qui est ensuite mis dans un bain thermostaté à haute température (150°C

ou 130°C). L'étanchéité des piluliers a été améliorée en remplaçant le joint en caoutchouc d'origine du bouchon par un joint en téflon et en mettant du ruban téflon sur le pas de vis.

Pour utiliser moins de produits, des lignes de dilution ont été étudiées dans les mélanges ternaires. Pour cela, des mélanges binaires ont été préparés et observés à haute température. Une petite quantité du troisième composant est alors ajoutée et l'échantillon est de nouveau observé à haute température. Cette opération est renouvelée autant de fois que nécessaire pour étudier les lignes de dilution.

A.2 Synthèse des verres organiques

La voie de synthèse utilisée pour préparer les verres organiques est décrite dans les articles [76] et [77]. Elle a été reproduite sans aucune modification.

Tous les produits chimiques utilisés dans cette partie ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 MHz à 298 K. Les spectres RMN ^1H sont obtenus après accumulation de 64 ou 128 scans avec un temps de relaxation de 100 ms entre deux pulses. Les spectres RMN ^{13}C sont obtenus après accumulation d'au moins 20 000 scans avec un temps de relaxation de 2 s entre deux pulses.

Synthèse du dérivé chloré : 2-chloro-4,6-bis(mexylamino)-1,3,5-triazine

Le chlorure cyanurique (10 g, 54 mmol) est dissout dans l'acétone. Le mélange est refroidi dans un bain de glace puis la 3,5-diméthylaniline (13,5 mL, 13,1 g, 108 mmol, 2 équivalents) est ajoutée au goutte-à-goutte. Le carbonate de potassium (K_2CO_3 , 7,5 g) est ajouté et le milieu est laissé revenir à température ambiante sous agitation pendant une nuit. De l'eau est ajoutée et le précipité obtenu est filtré et lavé avec de l'eau puis séché pour obtenir le dérivé chloré (17,8 g, 50 mmol, rendement : 94,5 %). La poudre blanche obtenue est utilisée sans purification supplémentaire.

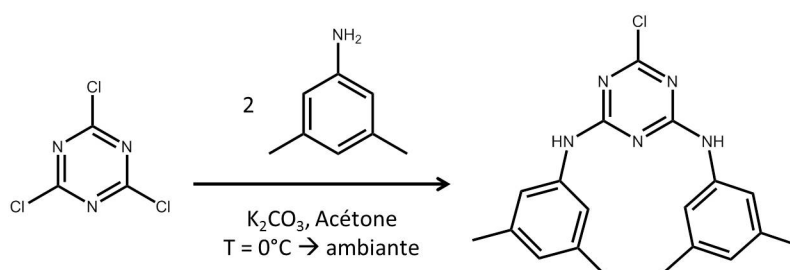


FIGURE A.1 – Synthèse du dérivé chloré

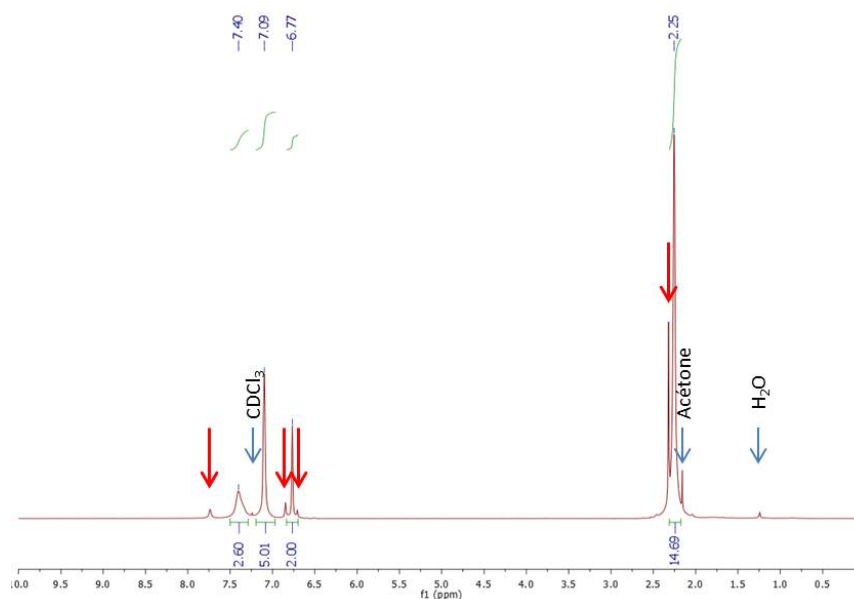


FIGURE A.2 – Spectre RMN ^1H du dérivé chloré brut, produit de la première étape de synthèse. Les flèches fines bleues indiquent les traces de solvant. Les flèches rouges indiquent les pics correspondant à la 3,5-diméthylaniline.

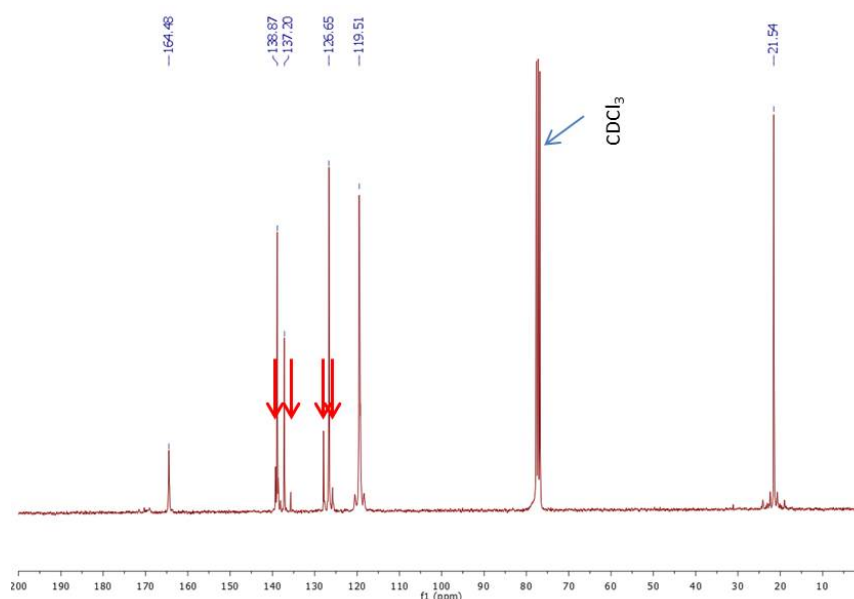


FIGURE A.3 – Spectre RMN ^{13}C du dérivé chloré brut, produit de la première étape de synthèse. Les flèches fines bleues indiquent les traces de solvant. Les flèches rouges indiquent les pics correspondant à la 3,5-diméthylaniline.

RMN ^1H (300 MHz, solvant CDCl_3) : 7,40 ppm (signal large, 2H), 7,09 ppm (singulet, 4H), 6,77 ppm (singulet, 2H), 2,25 ppm (singulet, 12H).

RMN ^{13}C (75 MHz, solvant CDCl_3) : 164,48 ppm, 138,87 ppm, 137,2 ppm, 126,65 ppm, 119,51 ppm, 21,54 ppm. Il manque un signal dans la zone des C sur le noyau triazine, vers 165 ppm, certainement dû à un nombre de scans insuffisant ou un temps entre deux pulses (2 s) trop court par rapport à la relaxation du carbone dans le noyau triazine.

Synthèse du verre organique dibutyl : 2-dibutylamino-4,6-bis(mexylamino)-1,3,5-triazine

Le dérivé chloré synthétisé précédemment, non purifié, (5 g, 14 mmol) est dissous dans le THF. La dibutylamine (4,8 mL, 3,7 g, 28 mmol, 2 équivalents) est ajoutée au mélange qui est chauffé à reflux pendant une nuit. Le milieu est ensuite laissé revenir à température ambiante puis de l'acétate d'éthyle (AcOEt) et de l'eau sont ajoutées. Les deux phases sont séparées et la phase organique est lavée avec des solutions aqueuses saturées de carbonate de potassium et de chlorure de sodium. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu (6,3 g, 14 mmol, rendement : 98 %) se présente sous forme d'un verre de couleur jaune et sera utilisé sans purification supplémentaire.

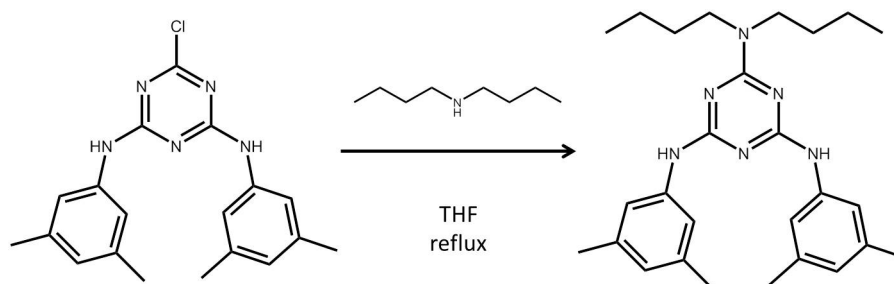


FIGURE A.4 – Synthèse du verre dibutyl

RMN ^1H (300 MHz, solvant CDCl_3) : 7,21 ppm (singulet, 4H), 6,77 ppm (signal large, 2H), 6,65 ppm (singulet, 2H), 3,54 ppm (triplet, 4H), 2,27 ppm (singulet, 12H), 1,63 ppm (massif, 4H), 1,37 ppm (massif, 4H), 0,94 ppm (triplet, 6H).

RMN ^{13}C (75 MHz, solvant CDCl_3) : 164,16 ppm, 139,5 ppm, 138,48 ppm, 124,43 ppm, 117,75 ppm, 47,5 ppm, 30,38 ppm, 21,66 ppm, 20,64 ppm, 14,27 ppm. Il manque un signal dans la zone des C sur le noyau triazine, vers 165 ppm, certainement dû à un nombre de scans insuffisant ou un temps entre deux pulses (2 s) trop court par rapport à la relaxation du carbone dans le noyau triazine.

Spectroscopie de masse : $m/z = 446$ (valeur calculée : 446,32).

DSC (DSC Q100, TA Instrument) : $T_g = 23^\circ\text{C}$.

Synthèse du verre organique diisobutyl : 2-diisobutylamino-4,6-bis(mexylamino)-1,3,5-triazine

Le dérivé chloré synthétisé précédemment, non purifié, (10 g, 28 mmol) est dissous dans le THF. La diisobutylamine (10 mL, 7,4 g, 57 mmol, 2 équivalents) est ajoutée au mélange qui est chauffé à reflux pendant une nuit. Le milieu est ensuite laissé revenir à température ambiante puis de l'acétate d'éthyle (AcOEt) et de l'eau sont ajoutées. Les deux phases sont séparées et la phase organique est lavée avec des solutions aqueuses saturées de carbonate de potassium et de chlorure de sodium. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit est purifié par flash-chromatographie sur colonne de silice avec du chloroforme comme éluant. Le produit obtenu (10,1 g, 23 mmol, rendement : 79,5 %) se présente sous forme d'un verre de couleur jaune.

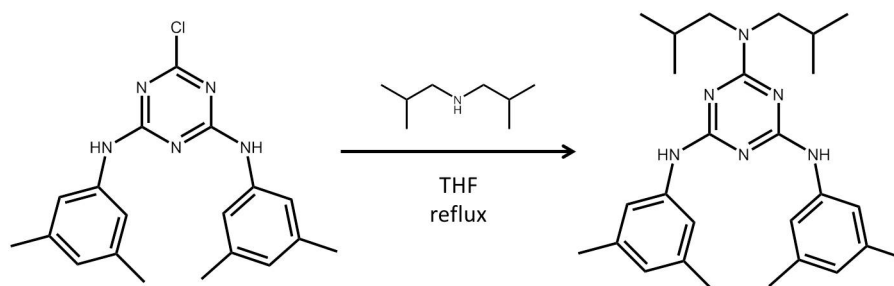


FIGURE A.5 – Synthèse du verre diisobutyl

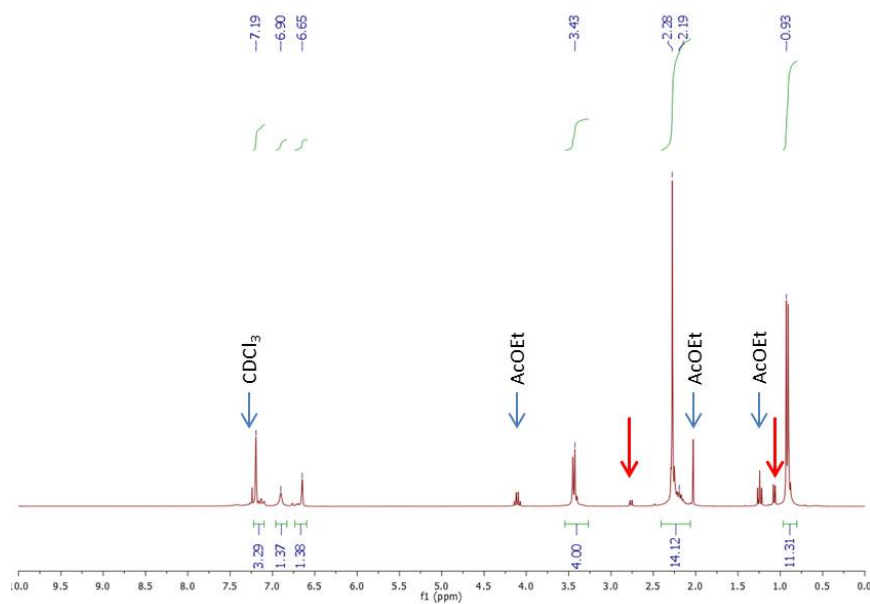


FIGURE A.6 – Spectre RMN ^1H du verre diisobutyl brut. Les flèches fines bleues indiquent les traces de solvant (AcOEt = Acétate d'Ethyle). Les flèches rouges indiquent les traces de diisobutylamine introduite en excès lors de la synthèse.

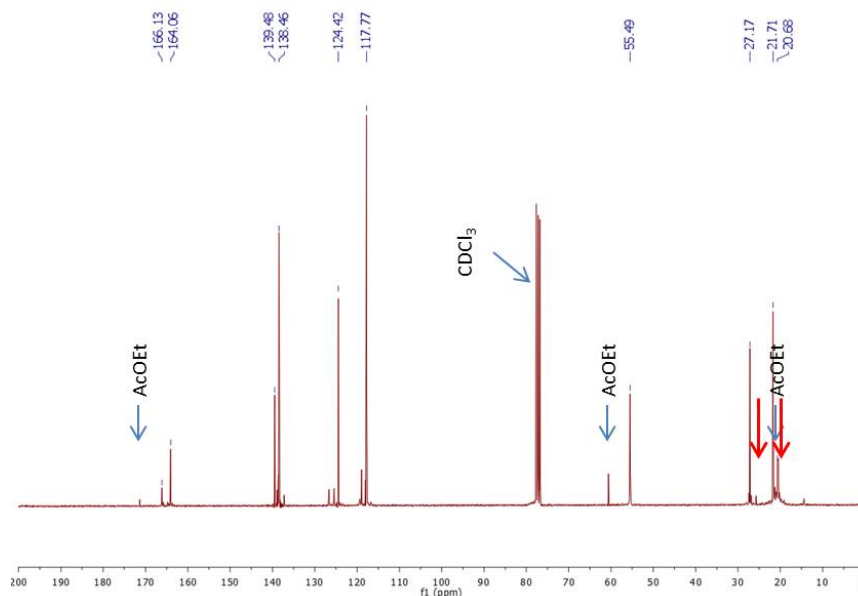


FIGURE A.7 – Spectre RMN ^{13}C du verre diisobutyl brut. Les flèches fines bleues indiquent les traces de solvant. Les flèches rouges indiquent les traces de diisobutylamine introduite en excès lors de la synthèse.

RMN ^1H (300 MHz, solvant CDCl_3) : 7,19 ppm (singulet, 4H), 6,9 ppm (signal large, 2H), 6,65 ppm (singulet, 2H), 3,43 ppm (doublet, 4H), 2,28 ppm (singulet, 12H), 2,19 ppm (massif, 2H), 0,93 ppm (doublet, 12H).

RMN ^{13}C (75 MHz, solvant CDCl_3) : 163,13 ppm, 164,06 ppm, 139,48 ppm, 138,46 ppm, 124,42 ppm, 117,77 ppm, 55,49 ppm, 27,17 ppm, 21,71 ppm, 20,68 ppm.

Spectroscopie de masse : $m/z = 446$ (valeur calculée : 446,32).

DSC (DSC Q100, TA Instrument) : $T_g = 47^\circ\text{C}$.

A.3 HPLC

La Chromatographie en Phase Liquide Haute Performance (HPLC) a été utilisée pour déterminer la composition des différentes phases des mélanges MA/CTAB/ H_2O à 60°C . Cette technique a permis de déterminer les quantités d'acide myristique et de CTAB dans les échantillons. La quantité d'eau a ensuite été déterminée par une simple soustraction.

Les échantillons sont injectés dans une colonne de silice greffée C18 (Zorbax). La phase stationnaire étant hydrophobe, les composés sont d'autant plus retenus qu'ils sont hydrophobes. La phase mobile, constituée d'acétone (70 %) et d'un mélange méthanol/eau+acide trifluoroacétique (TFA) (50/50 avec 2 % de TFA, 30 %), est injectée avec un débit de 1,5 mL/min. L'acide trifluoroacétique (TFA) permet d'acidifier le milieu pour que toutes les molécules d'acide myristique soient protonées et aient le même temps de rétention [59]. Un détecteur à diffusion de lumière ($t = 50^\circ\text{C}$, nébulisation sous azote à 2,7 bars) permet de détecter et de quantifier les différentes espèces présentes dans les échantillons. Dans ces conditions, le temps de rétention du CTAB est d'environ 2,6 minutes et celui de l'acide myristique est d'environ 3,8 minutes. Il n'y a pas de superposition entre les signaux des deux espèces, ce qui permet leur quantification.

Une courbe d'étalonnage, tracée à partir de solutions d'acide myristique et de CTAB, en quantités connues, dans l'éthanol absolu permet de quantifier les différentes espèces. La calibration a été réalisée au moins une fois par semaine mais au moins un des mélanges de calibration était injectés chaque jour d'analyse pour vérifier l'absence de changement des valeurs de la courbe d'étalonnage.

Les mélanges étudiés par HPLC sont solides à température ambiante, leur manipulation et en particulier le prélèvement d'une phase précise dans les mélanges biphasiques et triphasiques est délicat. Pour les analyses HPLC, les différents échantillons, équilibrés à la température de travail, ont été prélevés avec des pipettes pasteurs chauffées à la même température. Le milieu se solidifie rapidement à l'intérieur de la pipette à température ambiante. La masse prélevée est déterminée par pesée après solidification de l'échantillon. Le prélèvement est récupéré après un passage dans l'étuve. Il est alors possible qu'une partie de l'eau contenue dans les échantillon s'évapore mais il n'y a pas de perte de CTAB ni d'acide myristique. Le résidu est dissous dans une masse connue d'éthanol absolu (environ 10 fois sa masse) avant d'être analysé par HPLC pour déterminer les quantités de CTAB et d'acide myristique qu'il contient. La quantité d'eau est alors déduite par une simple soustraction à partir de la masse initial d'échantillon prélevé.

A.4 Diffusion de rayonnement aux petits angles

Des généralités sur la diffusion de rayonnement aux petits angles et sur le traitement des données sont présentées dans l'Annexe B, page 125.

Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)

Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA Saclay) sur le spectromètre PAXE. Trois configurations ont été utilisées, avec une distance échantillon-détecteur de 1,255 m et des longueurs d'onde : $\lambda = 4 \text{ \AA}$, $\lambda = 7,8 \text{ \AA}$ et $\lambda = 12 \text{ \AA}$. Les différentes configurations permettent d'avoir accès à une gamme de vecteur de diffusion de $0,18 \text{ \AA}^{-1}$ à $0,6 \text{ \AA}^{-1}$.

Les échantillons, dans des cellules Hellma de 1 mm d'épaisseur, sont thermalisés par une circulation extérieure couplée à une mesure *in situ* de la température. Le logiciel PAsiNET a été utilisé pour traiter les données. La diffusion incohérente de l'eau (H_2O) a été utilisée pour obtenir l'intensité diffusée en unité absolue (cm^{-1}).

Diffusion de rayons X aux petits et moyens angles (SAXS/WAXS)

Les mesures de diffusion de rayons X aux petits et moyens angles (SAXS/WAXS) ont été effectuées sur un montage disponible au laboratoire, entre $2 \cdot 10^{-2}$ et 3 \AA^{-1} . La source de rayons X est une anode tournante au molybdène ($\lambda = 0,709 \text{ \AA}^{-1}$). Le faisceau diffusé par l'échantillon (contenu dans un capillaire en verre de 3 mm de diamètre) est enregistré sur un détecteur Mar 345 image plate. La distance échantillon-détecteur, d'environ 72 cm, est calibrée avec le tétradécanol. Un échantillon de 3 mm d'épaisseur de Lupolen ($I_{\text{max}} = 6 \text{ cm}^{-1}$) est utilisé pour obtenir l'intensité en unité absolue (cm^{-1}). Une photodiode fixée sur le beam-stop permet de mesurer le flux de photons. Le flux entrant dans l'échantillon est de $9 \cdot 10^7$ photons par seconde.

Les échantillons étudiés en SAXS/WAXS sont préparés comme décrit dans la partie "Préparation des échantillons" puis introduits dans des capillaires en verre de 3 mm de diamètre (épaisseur de la paroi de verre : 50 μm). Les échantillons contenant de l'acide myristique et du CTAB, sont thermalisés par un montage maison, de la température ambiante à 80°C. Une platine Linkam HSFX350, adaptée pour chauffer des capillaires de 3 mm de diamètre, est utilisée pour étudier les échantillons contenant des verres organiques ou des tensioactifs conducteurs protoniques (undécylimidazole et acide phosphonique) à haute température.

Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

Les mesures de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont été effectuées sur un montage disponible au laboratoire, entre $9 \cdot 10^{-3}$ et $0,8 \text{ \AA}^{-1}$. La source de rayons X est une anode tournante au cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}^{-1}$). Le faisceau diffusé par l'échantillon (contenu dans un capillaire en verre de 3 mm de diamètre) est enregistré sur un détecteur Mar 345 image plate. La distance échantillon-détecteur, d'environ 120 cm, est calibrée avec le tétradécanol. Un échantillon de 3 mm d'épaisseur de Lupolen ($I_{\text{max}} = 6 \text{ cm}^{-1}$) est utilisé pour obtenir l'intensité en unité absolue (cm^{-1}). Une photodiode fixée sur le beam-stop permet de mesurer le flux de photons.

Les échantillons étudiés en SAXS sont préparés comme décrit dans la partie "Préparation des échantillons" puis introduits dans des cellules d'1 mm d'épaisseur entre deux feuilles de kapton autocollant.

A.5 DSC

Mélanges acide myristique et CTAB avec ou sans eau

Les expériences de DSC sur les mélanges d'acide myristique et de CTAB avec ou sans eau, présentés au Chapitre II, ont été effectuées à l'IMRCP, Université Paul Sabatier, à Toulouse. L'appareil utilisé est un Mettler Toledo DSC 1 STARe Sysmem Thermal Analysis Calorimeter équipé d'un contrôleur de gaz GC200. Entre 5 et 10 mg d'échantillon sont introduits dans une capsule en aluminium sertie. Pour assurer l'homogénéité des échantillons, deux cycles de chauffage et refroidissement de 25°C à 80°C ont été effectués à une vitesse de 10°C/min. Les thermogrammes ont ensuite été enregistrés pendant un cycle de chauffage et refroidissement entre 25°C et 85°C à une vitesse de 0,1 ou 1°C/min.

Mélanges contenant des verres organiques

Les expériences de DSC sur les échantillons présentés dans le Chapitre III ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA Saclay). L'appareil utilisé est un DSC Q100 de TA Instrument.

Entre 5 et 15 mg d'échantillon sont introduits dans une capsule en aluminium qui est ensuite sertie. Pour assurer l'homogénéité des échantillons, un premier cycle chauffage/refroidissement est réalisé. Les thermogrammes sont ensuite enregistrés. Différentes vitesses de chauffage et refroidissement (1°C/min, 5°C/min et 10°C/min) et différentes gammes de températures (de 20°C à 130°C, de 20°C à 150°C et de 0°C à 150°C) ont été étudiées suivant les échantillons.

A.6 Infra-rouge

Les spectres infrarouge ont été enregistrés à l'Institut de Chimie de Toulouse (ICT - FR CNRS 2599). L'appareil utilisé est un microscope Nexus Nicolet iN10 MX FT-IR ThermoScientific, équipé d'un système de chauffage et refroidissement permettant de contrôler la température des échantillons. Les spectres ont été enregistrés de 25°C à 80°C par pas de 5°C, en chauffage et en refroidissement.

A.7 Microscopie optique et confocale

Les échantillons dans lesquels l'eau est remplacée par une solution aqueuse de Rhodamine 6G (10 $\mu\text{mol/L}$) ont été observés par microscopie optique et confocale avec un microscope inversé (Olympus, IX 81). La fluorescence de la Rhodamine 6G ($\lambda_{exc} = 543 \text{ nm}$) est détectée entre 555 et 665 nm avec une tête confocale spectrale FV 1000 (Olympus).

A.8 Conduction protonique

La conduction protonique des mélanges binaires a été étudiée par spectroscopie d'impédance. Les échantillons, sous forme de poudre, sont pressés entre deux disques de cuivre de 12 mm de diamètre. Les échantillons ont une épaisseur d'environ 0,5 mm. L'ensemble (échantillon et disques de cuivre) est ensuite introduit dans un montage Swagelock. Les mesures de spectroscopie d'impédance sont réalisées en imposant une tension dont la fréquence varie de 1 Hz à 1 MHz.

L'impédance est définie comme : $z = v/i$ où v et i sont respectivement la tension alternative imposée et l'intensité mesurée. L'impédance z est généralement un nombre complexe à cause du déphasage entre v et i . Il est alors possible de l'écrire : $z = z' + iz''$. La courbe de $-z'' = f(z')$ est constituée d'un demi-cercle suivi d'une droite. L'abscisse (z') de l'intersection entre le cercle et la droite donne l'impédance du matériau étudié. La conduction protonique (σ) de l'échantillon est alors : $\sigma = \frac{e}{S} \cdot \frac{1}{z'}$ où e est l'épaisseur de l'échantillon et S sa surface.

Annexe B

Diffusion de rayonnement (rayons X et neutrons)

B.1 Généralités

La diffusion de rayonnement aux petits angles est une technique très utilisée dans l'étude des nanostructures [84]. En effet, c'est une méthode non destructive qui permet d'étudier la structure d'objets de taille comprise entre le nanomètre et le micromètre, ce qui correspond aux tailles caractéristiques de beaucoup de matériaux nanostructurés dont font partie les microémulsions. Un autre avantage de ces techniques est qu'il est possible d'étudier les échantillons dans des environnements variés, en changeant la température ou la pression par exemple.

Pendant la thèse, deux types de rayonnements ont été utilisés : les neutrons et les rayons X. La taille caractéristique des objets sondés par ces deux techniques est la même mais les interactions entre le rayonnement et la matière dépendent du type de rayonnement utilisé. Les techniques de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles donnent donc des informations complémentaires sur les matériaux étudiés. Les principales caractéristiques des deux types de rayonnement sont résumées dans le Tableau B.1

Rayonnement	Neutrons	Rayons X
Longueur d'onde	$\lambda = 2 \text{ à } 25 \text{ \AA}$	$\lambda = 0,1 \text{ à } 10 \text{ \AA}$
Production	Réacteur nucléaire	Anode tournante
Interaction avec la matière	avec le noyau	avec les électrons
Longueur de diffusion (b)	> 0 pour tous les noyaux sauf H qui ne contient pas de neutrons ($b_H < 0$)	d'autant plus grande que le numéro atomique des atomes est grand
Contrastes	entre molécules hydrogénées et deutériées	entre atomes lourds et légers

TABLE B.1 – Comparaison des rayonnements : neutrons et rayons X.

L'intensité observée est : $I = \frac{1}{V} |TF(\rho)|^2$ où ρ est la densité de longueur de diffusion du milieu

et V , le volume d'échantillon traversé par le rayonnement. La densité de longueur de diffusion (ρ , en cm^{-2}) d'une espèce est définie par : $\rho = \frac{1}{v} \sum_{\text{atomes}} b_i$ où b_i est la longueur de diffusion de l'atome i et v est le volume moléculaire de l'espèce considérée. La densité de longueur de diffusion d'un milieu est alors la somme des densités de longueur de diffusion des différentes espèces constituant le milieu pondérées par leur fraction volumique (ϕ_i) : $\rho_m = \sum \phi_i \rho_i$.

Le contraste entre deux milieux, responsable du signal observé en diffusion aux petits angles, est proportionnel au carré de la différence de densité de longueur de diffusion entre les deux milieux. Si les deux milieux ont la même densité de longueur de diffusion, aucun signal n'est observé.

La diffusion de neutrons aux petits angles est particulièrement adaptée à l'étude des matériaux organiques car ils sont constitués d'atomes de masses très proches, ce qui diminue fortement le contraste visible par les rayons X. De plus, les espèces étudiées contiennent beaucoup d'atomes d'hydrogène qui peuvent être remplacés par des atomes de deutérium. L'utilisation d'espèces deutériées et de mélanges d'espèces hydrogénées et deutériées permet de faire varier le contraste lors des expériences de SANS. Cette méthode est particulièrement intéressante car il est alors possible d'avoir plusieurs mesures de la même structure avec des contrastes différents, en supposant que la deutérioration ne change pas les propriétés physico-chimiques des espèces. En particulier, si le système contient trois milieux (eau, huile et film de tensioactifs par exemple), il est possible d'égaliser les densités de longueur de diffusion de deux milieux en choisissant judicieusement les proportions d'espèces hydrogénées et deutériées. Le contraste entre ces deux milieux est alors annulé et le système est "vu" par le faisceau de neutrons comme un système contenant uniquement deux milieux (Figure B.1).



FIGURE B.1 – Variation de contraste en SANS pour un système ternaire eau/huile/tensioactif. A gauche : contraste quelconque entre les trois constituants. Au milieu : annulation du contraste entre le tensioactif et un des deux autres constituants (contraste "bulk"). A droite : annulation du contraste entre l'eau et l'huile (contraste "film").

B.2 Aspects expérimentaux – Obtention du signal à l'échelle absolue

Une grande partie du formalisme utilisé en diffusion aux petits angles ne dépend pas du rayonnement utilisé : rayons X ou neutrons [85]. Le déroulement des expériences et le traitement des données obtenues en diffusion de neutrons (SANS) et de rayons X (SAXS) aux petits angles sont donc très proches. Dans les deux cas, les échantillons étudiés sont placés dans des cellules d'épaisseur connue avec des fenêtres constituées d'un matériau transparent ou faiblement absorbant pour le rayonnement utilisé : quartz pour les expériences de SANS et kapton ou verre très fin pour les expériences de SAXS.

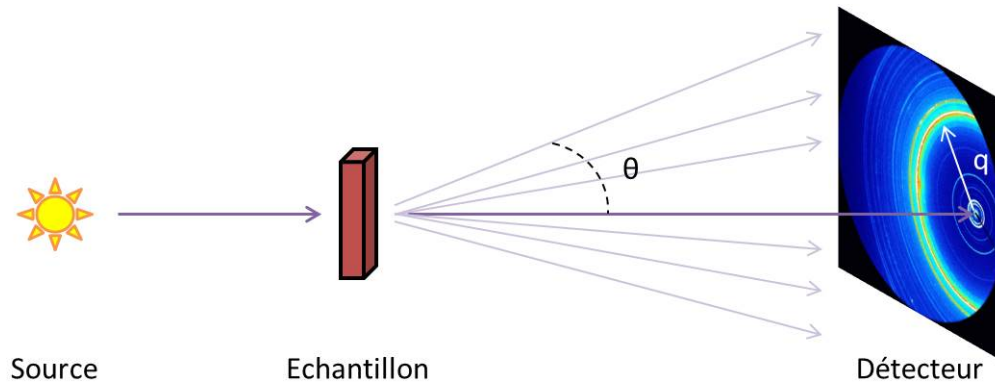


FIGURE B.2 – Principe d'une expérience de diffusion de rayonnement aux petits angles. Le faisceau, diffusé par l'échantillon, est recueilli sur un détecteur.

Le faisceau de rayons X ou de neutrons est diffusé par l'échantillon et récupéré sur un détecteur (Figure B.2). Le centre du détecteur est souvent légèrement décalé par rapport au faisceau incident, ce pour élargir la gamme de vecteurs d'ondes observables. Cela n'est possible que dans les cas où l'intensité reçue par un point sur le détecteur ne dépend que de la distance par rapport à son centre, c'est-à-dire, pour des échantillons isotropes ou des poudres dont les cristaux ont des orientations aléatoires.

L'image 2D du détecteur est ensuite regroupée par une procédure de regroupement radial pour extraire le signal (en nombre de coups ou de neutrons par seconde) en fonction du vecteur de diffusion : $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}$ (en \AA^{-1} , où Θ est l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du rayonnement) (Figure B.3).

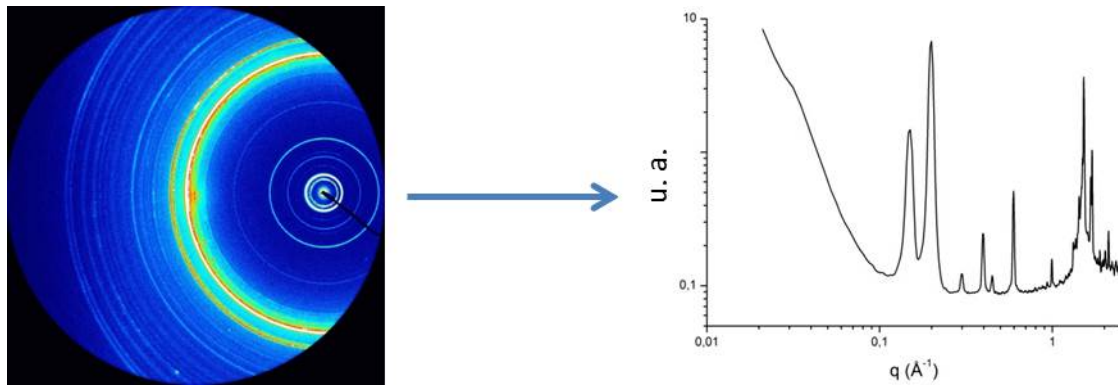


FIGURE B.3 – À gauche : image 2D du détecteur (géométrie circulaire, dont la centre correspondant à l'emplacement du faisceau direct masqué par le beam-stop). À droite : diagramme de l'intensité en fonction du vecteur d'onde obtenu après regroupement radial.

Le signal mesuré correspond à la probabilité de diffusion du rayonnement par unité d'angle solide dans la direction \vec{k} . Le vecteur de diffusion, \vec{q} , est la différence entre le vecteur d'onde incident \vec{k}_i et le vecteur d'onde diffusé \vec{k} dans la direction d'observation : $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_i$.

Les valeurs du vecteur de diffusion sont déterminées par la distance entre l'échantillon et le détecteur, la distance entre le point correspondant au faisceau direct (sous le beam-stop) et le point considéré sur le détecteur et la longueur d'onde utilisée. Pour les expériences de SAXS et SAXS/WAXS, la distance échantillon-détecteur, et l'angle entre l'axe optique du montage et le détecteur (proche de 90° en SAXS et de 83° en SAXS/WAXS) sont calibrés à partir du spectre du tétradécanol dont les raies sont

bien connues et décrites dans la littérature. Le diagramme SAXS du tétradécanol est composé de pics fins dont les vecteurs de diffusion sont $q_0 = 0,1581 \text{ \AA}^{-1}$, $2q_0$, $3q_0 \dots$

L'intensité absolue ($I(q) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}$, en cm^{-1}) est définie comme la probabilité de diffusion du rayonnement par unité d'angle solide et par unité de longueur. Sa valeur est obtenue à partir du signal reçu par le pixel(i,j) du détecteur (C_{ij}), du temps d'acquisition (dt), de l'épaisseur de l'échantillon (e), de sa transmission (T) et d'une constante de renormalisation (A) par l'Equation B.1 :

$$I(q) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{C_{ij}}{A \cdot dt} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{e} \quad (\text{B.1})$$

La constante de renormalisation (A) est déterminée par la mesure d'un échantillon de référence dont l'intensité de diffusion est connue. Pour la diffusion de rayons X aux petits angles, la référence utilisée est le Lupolen (polyéthylène haute densité semi-cristallin) dont le diagramme de diffusion est caractérisé par une bosse large d'intensité maximale égale à 6 cm^{-1} (pour un échantillon d'épaisseur 3 mm). Pour la diffusion de neutrons aux petits angles, la référence est une épaisseur d'1 mm d'eau dont l'intensité est égale à 1 cm^{-1} pour un faisceau de neutrons de longueur d'onde 5 \AA [64].

Le signal de la cellule vide est ensuite soustrait au diagramme obtenu pour obtenir le diagramme correspondant uniquement à l'échantillon [86]. Tous les diagrammes de diffusion présentés dans ce manuscrits ont été traités comme décrit précédemment.

B.3 Différentes configurations utilisées

Les expériences de SAXS ont été réalisées sur deux montages disponibles au laboratoire. La principale différence entre ces deux montages est l'anode utilisée : cuivre ou molybdène. La nature de l'anode change la longueur d'onde et donc la gamme de vecteurs d'onde accessibles.

	SAXS	SAXS/WAXS
Longueur d'onde	1,54 Å raie K_α du cuivre	0,709 Å raie K_α du molybdène
Distance échantillon-détecteur	120 cm	72 cm
Temps d'exposition	1800 à 3600 s	1800 à 3600 s
Vecteurs de diffusion	0,009 à $0,8 \text{ \AA}^{-1}$	0,05 à 3 \AA^{-1}

TABLE B.2 – Différentes configurations utilisées en diffusion de rayons X aux petits angles.

Les expériences de SANS ont été réalisées sur le spectromètre PAXE (LLB, CEA Saclay). Plusieurs longueurs d'onde ont été utilisées, sans changer la distance échantillon-détecteur, pour avoir accès à une plus grande gamme de vecteurs d'onde.

	Petits Angles	Moyens Angles	Grands Angles
Longueur d'onde	12 Å	7,8 Å	4 Å
Distance échantillon-détecteur	1,255 m	1,255 m	1,255 m
Temps d'exposition	1800 à 3600 s	1800 à 3600 s	1800 à 3600 s
Vecteurs de diffusion	0,018 à 0,2 Å ⁻¹	0,03 à 0,3 Å ⁻¹	0,05 à 0,6 Å ⁻¹

TABLE B.3 – *Différentes configurations utilisées en diffusion de neutrons aux petits angles.*

Annexe C

Article : "Quenched Microemulsions : a new route to proton conductors ?"

L'article "Quenched Microemulsions : a new route to proton conductors" [74] porte sur les mélanges d'acide myristique, de CTAB et d'eau qui sont monophasiques et isotropes à 60°C. A l'état liquide ($T > 52^\circ\text{C}$), les microémulsions bicontinues sont stabilisées par un film tensioactif conducteur de protons (film mixte d'acide myristique et de CTAB). A 70°C, la transition observée dans le film de tensioactifs ne correspond à aucun changement de structure du milieu. A l'état solide ($T > 52^\circ\text{C}$), l'acide myristique cristallise, ce qui détruit la structure bicontinue observée à l'état liquide.

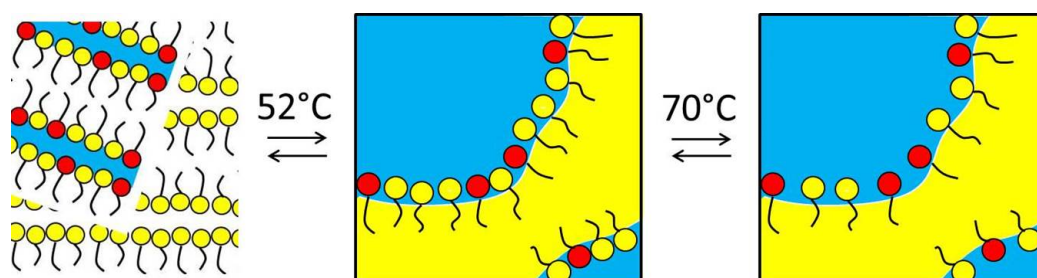


FIGURE C.1 – Image TOC de l'article "Quenched microemulsions : a new route to proton conductors?". Deux phases lamellaires (MA seul et complexe CTAB/MA) coexistent à basse température. Au-dessus de 52°C, une microémulsion "frustrée" se forme dont la structure n'est pas affectée par la réorganisation du film mixte de tensioactifs à 70°C.

L'eau est représentée en bleu, l'acide myristique (phase apolaire et dans le film) est représenté en jaune et le CTAB est représenté en rouge.

Quenched microemulsions: a new route to proton conductors

Cite this: DOI: 10.1039/c4sm00849a

Cecile Noirjean,^a Fabienne Testard,^a Jacques Jestin,^b Olivier Taché,^a
Christophe Dejumat^c and David Carrière^{*a}

Solid-state proton conductors operating under mild temperature conditions ($T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) would promote the use of electrochemical devices as fuel cells. Alternatives to the water-sensitive membranes made of perfluorinated sulfonated polymers require the use of protogenic moieties bearing phosphates/phosphonates or imidazole groups. Here, we formulate microemulsions using water, a cationic surfactant (cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB) and a fatty acid (myristic acid, MA). The fatty acid acts both as an oil phase above its melting point ($52\text{ }^{\circ}\text{C}$) and as a protogenic moiety. We demonstrate that the mixed MA–CTA film presents significant proton conductivity. Furthermore, bicontinuous microemulsions are found in the water–CTAB–MA phase diagram above $52\text{ }^{\circ}\text{C}$, where molten MA plays both the role of the oil phase and the co-surfactant. This indicates that the hydrogen-bond rich MA–CTA film can be formulated in the molten phase. The microemulsion converts into a lamellar phase upon solidification at room temperature. Our results demonstrate the potential of such self-assembled materials for the design of bulk proton conductors, but also highlight the necessity to control the evolution of the nanostructure upon solidification of the oil phase.

Received 18th April 2014

Accepted 4th June 2014

DOI: 10.1039/c4sm00849a

www.rsc.org/softmatter

Introduction

Fuel cells, which convert chemical energy from fuel (*e.g.*, hydrogen or methanol) into electric energy, exhibit performances directly linked to the specific properties of the separator between the anode and the cathode. In PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), the separating membrane must show bulk proton conductivity as high as possible, in addition to a lack of electronic conductivity and low permeability to gases and/or liquids.¹ The most famous benchmark membrane operating at low temperatures ($<150\text{ }^{\circ}\text{C}$) is Nafion, a perfluorinated polymer functionalised with sulfonic groups. Its proton conductivity can reach 10^{-2} to 10^{-1} S cm^{-1} after sufficient hydration which creates a percolating network of water and deprotonates the acid sulfonic groups. However, these performances are strongly related to the amount of water in the membrane and dehydration decreases the performances of the membrane by several orders of magnitude. This adds up to possible mechanical constraints occurring upon swelling/deswelling of the membrane. This prompts research of alternative membranes where proton conductivity occurs

independently of water content, using protogenic groups like phosphonates and imidazoles.²

Other potential protogenic groups consist of fatty-acid molecules. When spread at the air–water interface, they exhibit significant bidimensional proton conductivity through hydrogen bonds between carboxylate headgroups and presumably involving the first few layers of water molecules.^{3–5} We highlight that (i) the reported 2D proton conductivity at the surface of fatty acid monolayers is of the order of $\sigma_{2D} = 10^{-7}\text{ S}$; in a hypothetical material made of well-aligned, compact and defectless bilayers of fatty acids, renormalisation by the typical molecular sizes ($l \approx 25\text{ }\text{\AA}$ for myristic acid⁶) indicates an upper bound for the bulk (3D) proton conductivity of the order of $\sigma_{3D} = \sigma_{2D}/l = 2\text{ S cm}^{-1}$ (ii) 2D conductivity is observed provided the area per molecule is below a critical value, of the order of $35\text{--}40\text{ }\text{\AA}^2$. These conclusions indicate the potential of fatty acids as starting materials for proton conductors, if their assembly is sufficiently controlled at the molecular level in order to ensure a molecular area below the threshold value, and well-aligned bilayers parallel to the conducting path.

Here, we take advantage of the specific properties of a cationic surfactant made of the association between a linear fatty acid (myristic acid, MA) and a cationic surfactant (cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB) to investigate the possibility to assemble them into bulk materials with proton conducting properties. First, we demonstrate that the mixed bilayers formed by these so-called “catanionic” mixtures^{7,8} show significant proton conduction as bulk solid-state materials. However,

^aCEA, IRAMIS, NIMBE, CNRS, UMR3299 SIS2M CEA-CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire, F-91191 Gif-sur-Yvette, France. E-mail: david.carriere@cea.fr; Fax: +33 1 69 08 66 40; Tel: +33 1 69 08 54 89

^bCEA, IRAMIS, Laboratoire Léon Brillouin, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

^cIMRCP, UMR 5623, Université Paul Sabatier, Bât. 2R1, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

the proton conductivity value in the as-prepared micron-sized catanionic aggregates remains low compared to the hypothetical upper value of the order of 1 S cm^{-1} . This motivates assembling the proton conducting catanionic films into bicontinuous films; we further demonstrate that above the melting point of myristic acid, the mixed film stabilises a bicontinuous microemulsion, *i.e.* forms a mixed MA-CTA film with a percolating hydrogen bond network. We find that quenching at room temperature fails to preserve the nanostructure of the liquid-state microemulsion. Our results therefore demonstrate the possibility to design bulk proton conductors from fatty acids, but also highlight the necessity to better control the nanostructure of the microemulsions upon solidification of the oil phase.

Materials and methods

Sample preparation and phase diagram

All chemicals were used as received. For the dialysed MA-CTA mixtures, the required amounts of CTAB, MA and water are stirred at 50°C for two days (MA-CTA = 1/1 mol, (MA + CTA)/H₂O = 1% weight). The turbid solution is then transferred into dialysis bags (regenerated cellulose, 10 kDa cutoff) and dialyzed against a 5-fold volume of MilliQ water during five days. The dialysis bath is changed every hour on the first day, then three times a day. The dialysis step ensures removal of the HBr released upon association of MA and CTAB.⁹ Dialysis also progressively enriches the MA-CTA mixture in the less soluble MA, leading to the final composition plateau at a MA-CTA ratio of 64/36, as previously described. The final composition of the dialysed MA-CTA mixtures is therefore $(\text{C}_{13}\text{COOH})_{0.77}(\text{C}_{13}\text{COO}^-)(\text{CTA}^+)$, where C₁₃ stands for the C₁₃H₂₇ alkyl chain of myristic acid.

For the microemulsions, the required amounts of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, Acros), myristic acid (MA, Fluka) and MilliQ water, D₂O (Eurisotop), or 10 μM Rhodamine 6G aqueous solution (Invitrogen) are homogenised by stirring at 80°C , and left unstirred at controlled temperature (thermostatic bath, $20\text{--}80^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$) for at least one week. The microemulsions have not been treated by dialysis, and their nominal composition is directly controlled by the amount of MA, CTAB and water. The phase diagram has been established by visual inspection of the mixture. The microemulsions have been cooled down in ambient air, liquid nitrogen and liquid ethane without noticeable difference in the X-ray scattering results.

Dielectric spectroscopy

Impedance spectra were recorded using a Hewlett Packard impedance meter HP4192A with an oscillating potential of 20 mV in the frequency range of 5 Hz to 500 kHz. The sample was placed in a homemade conductivity cell with two platinum electrodes and a cell constant of 1 cm^{-1} . In order to extract the conductivity (or resistivity) of the sample, the complex impedance Z has been renormalised to the geometry of the sample: $z = S/tZ$ with S the surface area and t the thickness (typically, 1 cm^2 and 1 mm respectively).

SANS

Small-angle neutron scattering (SANS) measurements were performed at the Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA de Saclay) on the SANS two dimensional detector spectrometer PAXE. Three configurations were used: a sample-to-detector distance D of 1.255 m with $\lambda = 4 \text{ \AA}$, $\lambda = 7.8 \text{ \AA}$, and $\lambda = 12 \text{ \AA}$. Samples were measured in 1 mm thick Hellma quartz cells thermalized by external circulation coupled to *in situ* temperature measurement ($T = 15\text{--}90^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$). Data processing was performed using PAsiNET software.¹⁰ To get the differential cross-section per volume in absolute units (cm^{-1}), the incoherent scattering cross-section of H₂O was used as a calibration standard. It was obtained from measurement of the attenuator strength, and of the direct beam with the same attenuator.

SAXS/WAXS

Small and wide X-ray scattering (SAXS/WAXS) have been performed on a home-made apparatus in the wavevector range $2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1} < q < 3 \text{ \AA}^{-1}$. The X-ray source (rotating molybdenum anode, $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$) is collimated *via* an Osmic mirror through two hybrid slits ($1 \times 1 \text{ mm}^2$). The beam scattered through the sample (glass capillary, 3 mm diameter, thermalized *via* a home-made temperature controller) was collected on a Mar 345 image plate, with a sample-detector distance of 72 cm (calibrated with tetradecanol). The detector count is normalized to differential cross-section per volume with 3 mm water and 3 mm Lupolen as a secondary reference ($I_{\text{max}} = 6 \text{ cm}^{-1}$), with a photodiode mounted on the beam-stop to monitor the photon flux.¹¹ The incoming flux is found to be 9×10^7 photons per second.

Differential scanning calorimetry (DSC)

The thermal behavior was determined by DSC using a Mettler Toledo DSC 1 STARE System Thermal Analysis calorimeter equipped with a Gas Controller GC200. Samples were sealed inside aluminium crucibles of 40 μL in volume. In order to ensure sample homogeneity, two heating/cooling cycles were performed as prescans between 25°C and 85°C at a rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Then thermograms were recorded by applying a heating/cooling cycle between 25°C and 85°C at a rate of 1°C min^{-1} .

Infrared spectroscopy (IR)

IR spectra were recorded at the Chemistry Institute of Toulouse (ICT – FR CNRS 2599) using a Nexus Nicolet iN10 MX FT-IR microscope from ThermoScientific, equipped with a heating/cooling system ensuring temperature control (within 0.1°C) of the samples. The temperature was varied between 25°C and 80°C , and spectra were acquired every 5°C .

Optical and confocal microscopy

Optical observations have been performed on samples prepared with a $10 \mu\text{M}$ Rhodamine 6G (Invitrogen) solution in water as the aqueous phase using an inverse microscope (Olympus, IX 81). Fluorescence emission of Rhodamine 6G ($\lambda_{\text{exc}} = 543 \text{ nm}$)

was integrated in the 555–655 nm range with a FV 1000 spectral confocal head (Olympus).

Results

Proton conductivity

Dielectric spectroscopy (Fig. 1) has been performed on a myristic acid–cetyltrimethylammonium (MA–CTA) = 64/36 mixture after dialysis to eliminate the H^+Br^- ions released upon association of the surfactants.⁹ In the Cole–Cole (z' , z'') representation where $z = z' + iz''$ is the complex impedance normalised by the geometry of the sample, the spectra present a semicircle followed by a straight line at low frequencies, which are assigned to ionic conduction and electrode polarisation, respectively.¹² The intercept of the semicircle with the z' axis gives a resistivity that corresponds to an ionic conductivity value of $2.7 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. This ionic conductivity is assigned to the migration of the protons at the surface of the mixed MA–CTA bilayers. Such lateral proton conductivity has already been reported in Langmuir monolayers of lipids, including fatty acids (e.g. stearic and palmitic acids).^{5,13} The proton conductivity of fatty acids becomes significant at low surface area per headgroup (typically, $35\text{--}40 \text{ \AA}^2$), and is mediated by proton transfer through the hydrogen bond network formed by the carboxylate headgroups and the first layers of water molecules. Consistently, it has been demonstrated previously that in the MA–CTA mixtures, the mean area per surfactant is 20 \AA^2 ,¹⁴ below the critical values for the emergence of proton conductivity. Furthermore, these bilayers consist of a mixture of protonated myristic acid ($-\text{COOH}$ headgroups), deprotonated myristate molecules ($-\text{COO}^-$), whose charge is compensated by CTA molecules ($-\text{N}(\text{CH}_3)^+$ headgroups).¹⁵ As a result, the bilayers present a mixture of proton donors and acceptors, respectively the headgroups of myristic and myristate molecules, which potentially allows proton migration by hopping even at low concentrations of water molecules.¹

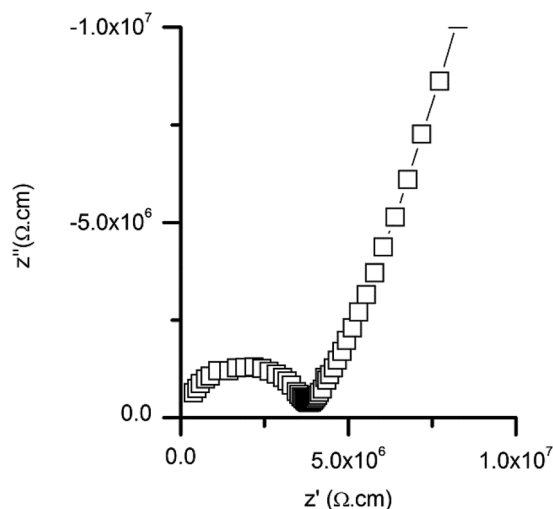


Fig. 1 Dielectric spectroscopy of micron-scale aggregates of CTA–MA bilayers of composition $(\text{C}_{13}\text{COOH})_{0.77}(\text{C}_{13}\text{COO}^-)(\text{CTA}^+)$.

Impedance spectroscopy therefore supports the possibility to prepare materials with proton conducting properties from MA–CTA mixtures. However, the performances are modest compared to the upper limit of 2 S cm^{-1} as estimated from the conducting properties of single fatty acid films. This outlines the necessity to shape the films at the molecular scale in order to build a percolating bidimensional network while maintaining a low area per chain. For this purpose, we have explored the possibility to formulate microemulsions where the mixed MA–CTA film stabilises the interface between water and molten myristic acid.

Phase diagram

Myristic acid (MA) melts at 52°C and forms an oil phase with little solubility with water ($\approx 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ at 60°C).¹⁶ Accordingly, in the absence of surfactant (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB), macroscopic phase separation is observed between water and liquid MA at 60°C . Addition of CTAB strongly enhances the macroscopic MA–water solubility. In particular, the macroscopic phase separation vanishes at a MA–CTAB–water = 70/19/11 weight composition. The phase diagram at a fixed MA–water = 0.16 ratio and variable T and CTAB surfactant content γ (Fig. 2) shows also the usual features of the so-called “fish-cut” of a microemulsion-forming system:¹⁷ a three-phase body is intercepted in the “head” of the fish, while the microemulsion domains are observed in the “tail” of the fish.

Nanostructure of the microemulsions

The nanostructure of the clear, isotropic mixture has been investigated by SANS. The mixtures prepared with D_2O instead of H_2O show a correlation peak around $q_{\text{max}} = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ assigned to the nanostructure of the oil/water partitioning (Fig. 3). The lineshape is in good agreement with the Teubner–Strey equation with additional constant incoherent scattering.¹⁸

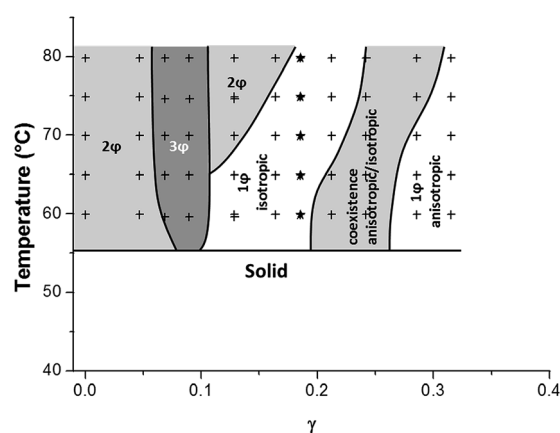


Fig. 2 Cut of the MA–CTAB–water phase diagram at constant water–MA = 0.16 (weight) and variable CTAB weight fraction (γ). Crosses and stars are experimental points. Stars are samples studied in the rest of the article. Lines are guide to the eye.

$$I(q) = \frac{8\pi}{\xi} \frac{\phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2}{\lambda^4 - 2\mu^2 q^2 + q^4} + I_{\text{inc}} \quad (1)$$

where I is the normalized differential scattering cross-section per solid angle per unit volume, I_{inc} is the incoherent scattering, ϕ is the volume fraction of either the polar or the non-polar phase, $\Delta\rho$ is the contrast in scattering length density. The correlation length ξ and period d of the pair correlation function are given by:

$$\frac{1}{\xi^2} = \frac{1}{2}(\lambda^2 - \mu^2) \quad (2)$$

$$\left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 = \frac{1}{2}(\lambda^2 + \mu^2) \quad (3)$$

This shows that the period of the correlation extends typically over $d = 40$ Å with a range $\xi = 36$ Å (Table 1). No dependence with temperature in the 66–80 °C range has been observed (Fig. 3), nor significant differences between SAXS and SANS patterns (Fig. 4a). The characteristic length of the microemulsion is remarkably short ($d = 40$ Å), as it corresponds typically to twice the length of a CTAB or MA molecule, or to the thickness of a mixed CTA–MA bilayer in water ($d = 52$ Å).¹⁵ The correlation length is close to the periodicity, which reflects loosely ordered structures. Furthermore, the volume fraction of the non-polar phase (oil phase + surfactant chains) is found extremely high (98%) despite the zero mean curvature. It therefore suggests a nanostructure similar to a disordered network of oil-rich collapsed sponge phases, also referred to as “diluted bicontinuous” phases,¹⁹ or high internal phase microemulsion (HIPME).²⁰ Very few examples of such a microstructure have been experimentally evidenced for microemulsions. Recently, the topology of these “frustrated microemulsions” has been predicted as a function of the rigidity and the composition of the

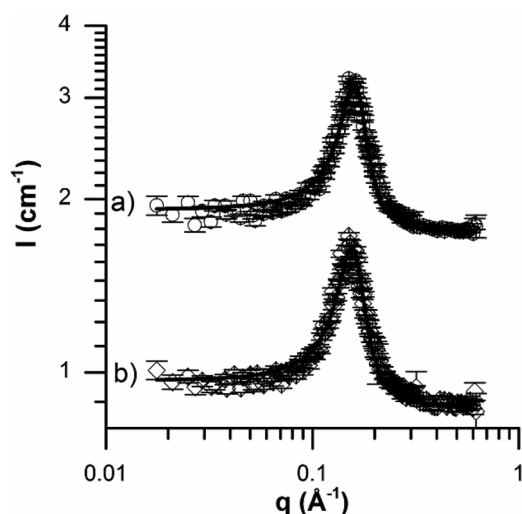


Fig. 3 SANS pattern of a MA–CTAB–D₂O = 70/18/12 weight% mixture. (a) $T = 76$ °C (multiplied by 2 for clarity) and (b) $T = 66$ °C. Lines: best fits with the Teubner–Strey equation.

Table 1 Adjusted parameters to fit the Teubner–Strey equation with the SANS data of the isotropic microemulsions (MA–CTAB–D₂O = 70/18/12% weight) according to eqn (1), with $\Delta\rho = 6.3 \times 10^{-6}$ Å⁻²: the correlation length (ξ) and period (d) of the pair correlation function, the volume fraction of the apolar phase (ϕ) and the incoherent scattering (I_{inc}). Error bars on each parameter indicate a 10% deviation on the χ^2 upon optimization of all other parameters

T	d (Å)	ξ (Å)	ϕ (% v/v)	I_{inc}
66 °C	40 ± 1	36 ± 3	97.9 ± 0.5	0.88 ± 0.03
76 °C	39 ± 1	36 ± 4	97.9 ± 0.5	0.88 ± 0.03

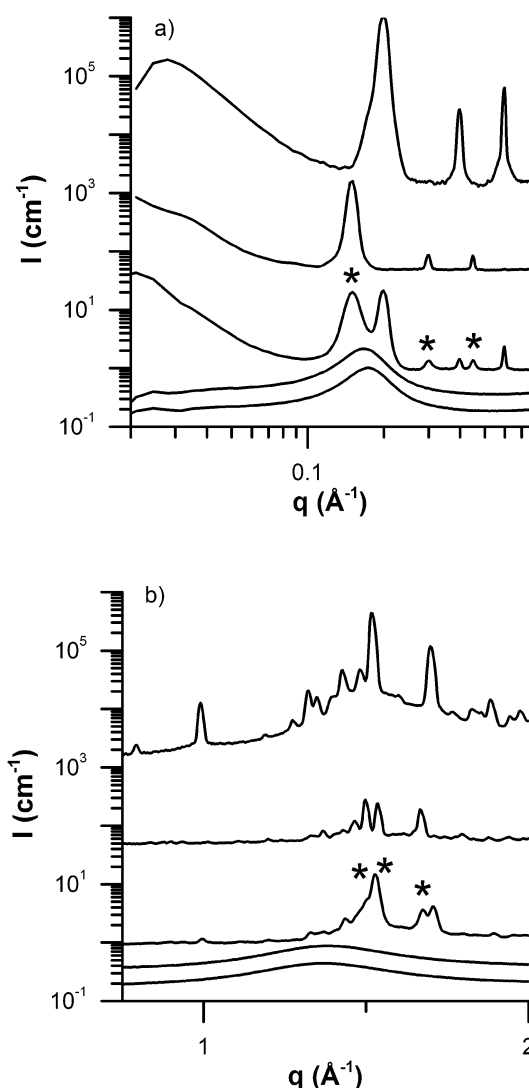


Fig. 4 X-ray scattering patterns of MA–CTAB–water mixtures, (a) in the SAXS and (b) in the WAXS regime, respectively. From top to bottom: myristic acid at room temperature (multiplied by 2×10^5), MA–CTAB equimolar mixture at room temperature (multiplied by 200), ternary MA–CTAB–H₂O = 70/19/11 weight% mixture at room temperature (multiplied by 10), the same at 60 °C (multiplied by 2), the same at 80 °C. Stars indicate the Bragg peaks assigned to the mixed MA–CTA–water lamellar phase.

solution^{19,21} showing a locally lamellar structure for rigid frustrated microemulsions.

Thermal behavior and structural response

Differential scanning calorimetry (DSC) shows that the microemulsions experience two reversible first-order phase transitions at $T_{\text{onset}} = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $T_{\text{onset}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 5). The first transition temperature coincides with that observed for myristic acid (Fig. 5a), whereas the second transition temperature coincides with that of equimolar MA-CTA mixtures prepared without water (Fig. 5c). The first endothermic peak is therefore assigned to the melting of the oil phase (MA), whereas the second endothermic peak is assigned to thermal transition of a mixed MA-CTA amphiphilic film at the oil/water interface (a so-called catanionic film^{8,15}).

This qualitative assignment is supported by quantitative exploitation of the thermograms. Comparison of the melting enthalpies of myristic acid and of the microemulsion shows that $91\% \pm 1\%$ of the myristic acid melts during this first transition, *i.e.* the rest of the myristic acid forms an amphiphilic complex with the CTAB molecules in the MA-CTA = 0.5 ratio.

Remarkably, the lower-temperature transition ($52\text{ }^{\circ}\text{C}$) occurs with a strong, reversible change in the nanostructure (Fig. 4a and b) whereas the second transition ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$) occurs without any detectable structural change (Table 1, Fig. 3 and 4). The lower-temperature transition is assigned to the solidification/melting of the oil phase (myristic acid). At room temperature, the sample is white and solid, and SAXS/WAXS (Fig. 4) demonstrates the coexistence of two phases: first, myristic acid crystals which produce most of the Bragg peaks in the $0.1\text{--}3.5\text{ }\text{\AA}^{-1}$ range (Fig. 4a and b, top). Furthermore, in the ternary MA-CTAB-water mixture at room temperature, the SAXS/WAXS pattern of myristic acid crystals is superimposed with four Bragg peaks of regular spacing ($\Delta q = 0.15\text{ }\text{\AA}^{-1}$), and a series of Bragg peaks at

$q = 1.49\text{ }\text{\AA}^{-1}$, $1.54\text{ }\text{\AA}^{-1}$ and $1.67\text{ }\text{\AA}^{-1}$ (Fig. 4a and b, stars). This additional signature is assigned to a mixed MA-CTA-water lamellar phase with a repeating distance of $2\pi/\Delta q = 42\text{ }\text{\AA}$. The presence of Bragg peaks both in the SAXS and the WAXS regime supports that the mixed lamellar phase shows long-range order both in directions perpendicular and longitudinal to the lamellae. Consistent with this assignment, the Bragg peaks of the mixed lamellar phase are observed in equimolar mixtures of MA and CTAB (Fig. 4). At lower angles ($q < 0.1\text{ }\text{\AA}^{-1}$), the intensity decays as q^{-3} due to the interface between MA and the mixed lamellar phase. The absence of the q^{-4} signature of a smooth interface (the so-called Porod's law) is a proof of the roughness of the interface at these characteristic scales ($>10\text{ nm}$). This demonstrates that phase separation between the lamellar phases occurs, similar to the emulsification failure in the classical all-liquid microemulsions stabilized *e.g.* by *n*-alkyl poly(ethoxy) surfactants.^{17,22}

In an opposite manner, the second phase transition is assigned to the melting of the mixed amphiphilic film, but occurs without detectable structural changes (*i.e.* no curvature change): neither the microemulsion periodicity nor its correlation length as determined are affected (Fig. 3a and b, and Table 1) despite the well-defined endothermic peak (Fig. 5). This lack of response originates from the nature of the high-temperature transition occurring in the film at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, which we have elucidated using IR spectroscopy as a function of temperature.

Elucidation of the higher temperature transition

At low temperature ($T < 52\text{ }^{\circ}\text{C}$), the mixtures therefore consist of a solid mixture of myristic acid and the MA-CTA- H_2O lamellar phase. These lamellar structures vanish simultaneously and form the microemulsion at a melting temperature that coincides with that of myristic acid ($T_{\text{m}} = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$). This suggests that myristic acid alone melts at the first transition and that the mixed lamellar phase organizes at the water/liquid MA interface. The second thermodynamic transition ($T_{\text{m}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) is not accompanied by any detectable change in the nanostructure. This suggests that it corresponds to a transition of the MA-CTA interfacial film.

This interpretation is supported by infrared spectroscopy results as a function of temperature (Fig. 6). In the $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ range, characteristic of the carbonyl $\text{C}=\text{O}$ vibrations (stretching), three series of spectra are observed. They are respectively characteristic of the mixtures below and above both thermal transitions. Below $52\text{ }^{\circ}\text{C}$, the spectra are dominated by the vibrations at 1689 cm^{-1} and 1701 cm^{-1} , assigned to MA cyclic dimers in the solid phase,²³ and a band at 1724 cm^{-1} . The latter wavenumber value is an intermediate between that of the strongly bound cyclic MA dimers, and that of the free monomers²⁴ (1774 cm^{-1} and 1785 cm^{-1}). The band at 1724 cm^{-1} is therefore assigned to the $\text{C}=\text{O}$ vibrations in the mixed CTA-MA lamellar phase.

Above the low-temperature phase transition ($52\text{ }^{\circ}\text{C}$), the vibrations assigned to the myristic acid cyclic dimers (1689 cm^{-1} and 1701 cm^{-1}) strongly decrease (Fig. 6b, squares), whereas the vibration assigned to the MA-CTA complex

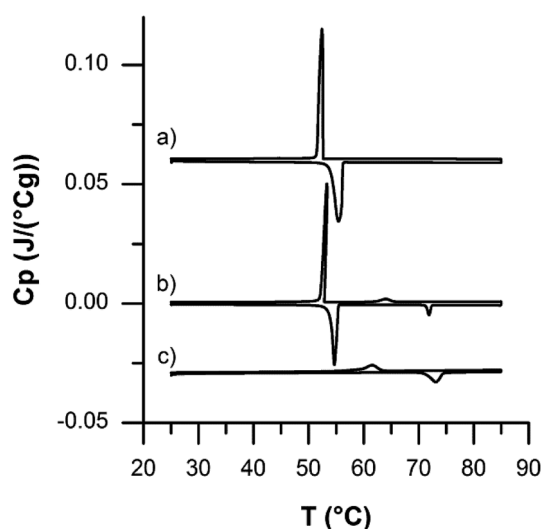


Fig. 5 DSC scans ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) of (a) myristic acid (offset of $0.06\text{ J }^{\circ}\text{C}^{-1}\text{ g}^{-1}$), (b) a MA-CTAB- $\text{H}_2\text{O} = 70/19/11$ weight% mixture and (c) an equimolar MA-CTAB mixture (offset of $-0.03\text{ J }^{\circ}\text{C}^{-1}\text{ g}^{-1}$).

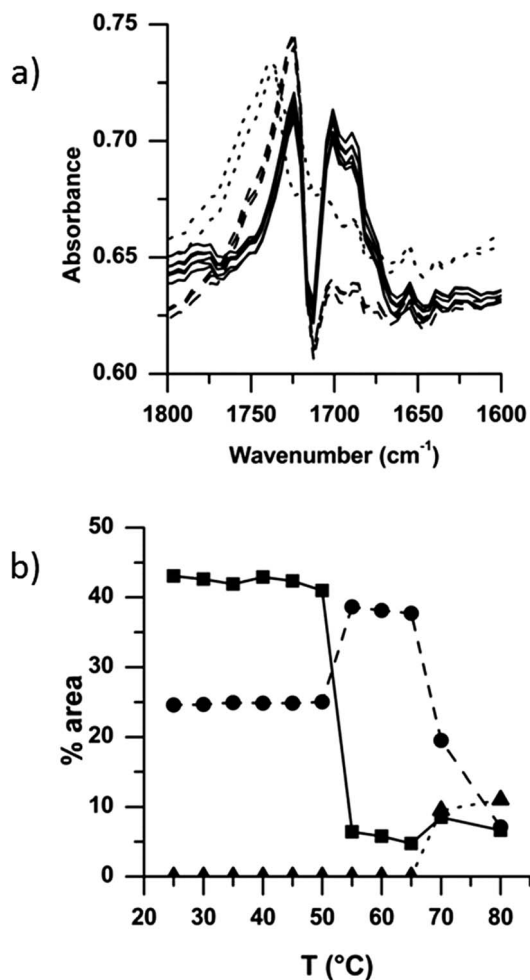


Fig. 6 Infrared spectra of a MA-CTAB-H₂O = 70/19/11 weight% mixture as a function of temperature. (a) IR spectra in the carbonyl C=O stretching vibration region at different temperatures (full lines: in the 25–55 °C range; dashed lines: in the 55–65 °C range; dotted lines: in the 70–80 °C range). (b) Relative area of the peaks as a function of temperature (squares: myristic acid dimers, 1701 and 1689 cm⁻¹; circles: 1724 cm⁻¹; triangles: 1709 cm⁻¹).

increases (1724 cm⁻¹, Fig. 6b, circles). This is consistent with the melting of the solid MA, and with an increased fraction of MA in interaction with CTAB by uptake of MA into the mixed interfacial film. Above the second phase transition (70 °C), the intensity of the band at 1724 cm⁻¹ decreases strongly, whereas vibrations at 1709 cm⁻¹ (Fig. 6b, triangles) and at higher wavenumbers appear (1736 cm⁻¹ and above). The second phase transition is therefore assigned to the weakening of the interactions with the carbonyl moieties in the mixed CTA-MA interfacial film.

We therefore assign the second phase transition to the rupture of the hydrogen bond network formed at the surface of the amphiphilic MA-CTAB film at the interface between water and oil (molten MA). This assignment is further supported by the enthalpy associated with this transition (13 kJ per mole of chain in the MA-CTAB complex), which is consistent with values usually reported for hydrogen bond networks in fatty

acids.²⁵ Furthermore, the formation or destruction of such a hydrogen bond network is expected to alter only marginally the bending modulus of a mixed equimolar MA-CTA bilayer.²⁶ Assuming similar behaviour for monolayers, we elucidate the absence of nanostructure modification as the higher-temperature transition is crossed (Fig. 3 and 4).

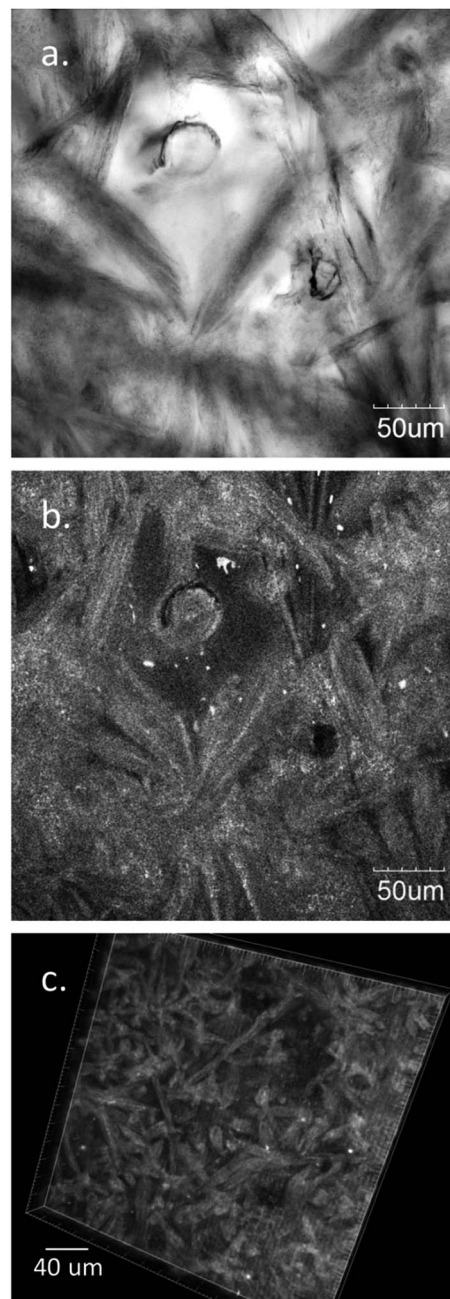


Fig. 7 Microscopic observations of a solid sample ($T < 52$ °C, MA-CTAB-10 μM Rhodamine 6G aqueous solution = 70/19/11 weight% mixture). (a) The two types of crystals seen in optical microscopy. (b) Segregation of the mixed MA-CTA lamellar phase (bright regions) from pure myristic acid (dark regions) as observed by confocal microscopy and (c) needle-shape of mixed MA-CTA lamellar phases embedded in myristic acid after 3D-reconstruction from confocal images.

Crystallisation

Below the low-temperature phase transition ($T_{\text{onset}} = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$), the microemulsion converts reversibly into the mixture of myristic acid crystals and of the mixed lamellar phase (Fig. 4). The mixed lamellar phase is unable to self-assemble at temperatures above the crystallisation temperature of myristic acid, as shown by SAXS and SANS in the 60–70 $^{\circ}\text{C}$ range (Fig. 3 and 4). The formation of the mixed lamellar phase is therefore not driven by the formation of hydrogen bonds, but rather by the crystallisation of myristic acid. Upon crystallisation of the solvent (myristic acid), the segregation of the aqueous nanodomains is forced, as observed upon freezing of colloidal suspensions.²⁷ The mixed MA-CTA lamellar phases form after coalescence under this effective attractive force. Conversely, upon melting, the mixed lamellar phases disperse again in the liquid MA phase and lose long-range correlation.

Consistently with the generic phase diagram proposed to describe the segregation of nanoparticles upon freezing of the solvent,²⁸ the morphology of the aqueous domains in the solid phase is anisotropic (aspect ratio > 5). This is evidenced by optical and fluorescence confocal microscopy (Fig. 7) of mixtures containing an aqueous solution of Rhodamine 6G (10 μM) instead of water to label the aqueous phase in confocal images. Comparison between optical and confocal images (Fig. 7a and b) of the same zone shows the two different types of crystals: myristic acid is assigned to the dark areas in confocal images, whereas the bright dye-rich areas are assigned to the mixed MA-CTAB-water crystals. The optical observation confirms the phase segregation between myristic acid and the mixed lamellar phases, as evidenced by the X-ray scattering at small angles (Fig. 4), and 3D reconstruction from the confocal images (Fig. 7c) where an aspect ratio of the mixed MA-CTA-water lamellar crystals is found to be above 5.

This situation is consistent with the so-called “unstable” regime of segregation²⁸ expected for the migration of nanometer-sized domains at freezing front velocities typical for myristic acid (20 $\mu\text{m s}^{-1}$ at supercooling of a few degrees²⁹).

Conclusion

We therefore have identified the MA-CTA mixtures as potential proton conductors. However, the modest proton conductivity of the as-prepared mixtures (10^{-7} S cm^{-1}), as compared to the hypothetical upper values (2 S cm^{-1}), stresses on the need for proper formulation into a well-organised film *e.g.* in terms of percolation. This issue is potentially solved by the bicontinuous microemulsions we have identified in the water-CTAB-MA phase diagram, with molten MA playing both the roles of the oil phase and the co-surfactant. The microemulsions identified in this MA-CTAB-water system show two thermal transitions. The unexpected high-temperature transition between two microemulsions has been assigned to the presence of the mixed MA-CTA film. As it occurs in a highly imbalanced microemulsion, it has no structural signature. Our first conclusion is that it suggests a possible and general way to stimulate

microemulsions (*e.g.* change in surface properties by temperature) without changing their nanostructure.

Furthermore, we have shown that upon cooling, the mixed MA-CTA surfactant film segregates very quickly from liquid MA to form the mixed lamellar phases. This general understanding opens possible routes to avoid destruction of the nanostructure in solidifying microemulsions, without having necessarily to prevent crystallisation of the continuous phase. Such nanostructure control is a prerequisite in order to use the temperature-driven solidification of microemulsions for the design of bulk materials with properties controlled at the molecular scale, *e.g.* the connectivity, the composition and the packing of the interfacial film, and potentially translate directly the 2D conductivity of the films into high 3D conductivity in bulk materials.

Acknowledgements

We acknowledge Marc Detrez for technical support on the PAXE beamline and Patrick Haltebourg for the design of the WAXS setup. This project was funded by the Direction Générale de l'Armement and by the CEA-Direction des Sciences de la Matière-Energie program (project E111-9-MISO). The authors thank Prof. P. Barboux (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris) for proton conductivity measurements. C. Dejugnat acknowledges the EU for financial support (FEDER-35477: Nano-objets pour la biotechnologie), and C. Routaboul for her help in IR measurements.

Notes and references

- 1 K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr and M. Schuster, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4637–4678.
- 2 M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer and J. Maier, *Fuel Cells*, 2005, **5**, 355–365.
- 3 M. Prats, J. F. Toccanne and J. Teissie, *Eur. J. Biochem.*, 1987, **162**, 379–385.
- 4 H. Morgan, D. M. Taylor and O. N. Oliveira Jr, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **150**, 311–314.
- 5 H. Morgan, D. Martin Taylor and O. N. Oliveira Jr, *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.*, 1991, **1062**, 149–156.
- 6 G. Béalle, J. Jestin and D. Carrière, *Soft Matter*, 2011, **7**, 1084–1089.
- 7 B. Jönsson, P. Jokela, A. Khan, B. Lindman and A. Sadaghiani, *Langmuir*, 1991, **7**, 889–895.
- 8 T. Zemb, D. Carrière, K. Glinel, M. Hartman, A. Meister, C. Vautrin, N. Delorme, A. Fery and M. Dubois, *Colloids Surf., A*, 2007, **303**, 37–45.
- 9 Y. Michina, D. Carrière, C. Mariet, M. Moskura, P. Berthault, L. Belloni and T. Zemb, *Langmuir*, 2009, **25**, 698–706.
- 10 A. Brûlet, D. Lairez, A. Lapp and J.-P. Cotton, *J. Appl. Crystallogr.*, 2007, **40**, 165–177.
- 11 T. Zemb, O. Taché, F. Né and O. Spalla, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**, 2456–2462.
- 12 E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, 2005.
- 13 V. B. P. Leite, A. Cavalli and O. N. Oliveira, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1998, **57**, 6835–6839.

- 14 E. Maurer, L. Belloni, T. Zemb and D. Carrière, *Langmuir*, 2007, **23**, 6554–6560.
- 15 D. Carrière, L. Belloni, B. Demé, M. Dubois, C. Vautrin, A. Meister and T. Zemb, *Soft Matter*, 2009, **5**, 4983–4990.
- 16 P. Khuwijitjaru, S. Adachi and R. Matsuno, *Biosci., Biotechnol., Biochem.*, 2002, **66**, 1723–1726.
- 17 M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen and R. Schomäcker, *Langmuir*, 1988, **4**, 499–511.
- 18 M. Teubner and R. Strey, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 3195–3200.
- 19 L. Arleth, S. Marcelja and T. Zemb, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 3923–3936.
- 20 L. Wolf, H. Hoffmann, T. Teshigawara, T. Okamoto and Y. Talmon, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 2131–2137.
- 21 M. Duvail, J.-F. Dufrêche, L. Arleth and T. Zemb, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 7133–7141.
- 22 R. Strey, *Colloid Polym. Sci.*, 1994, **272**, 1005–1019.
- 23 X. Wen and E. I. Franses, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **231**, 42–51.
- 24 S. T. Shipman, P. C. Douglass, H. S. Yoo, C. E. Hinkle, E. L. Mierzejewski and B. H. Pate, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4572–4586.
- 25 S. Lifson, A. T. Hagler and P. Dauber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 5111–5121.
- 26 M. A. Hartmann, R. Weinkamer, T. Zemb, F. D. Fischer and P. Fratzl, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 018106.
- 27 S. Deville, E. Saiz, R. K. Nalla and A. P. Tomsia, *Science*, 2006, **311**, 515–518.
- 28 S. Deville, E. Maire, G. Bernard-Granger, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup and C. Guizard, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 966–972.
- 29 K. Fukui and K. Maeda, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 1554–1559.

Annexe D

Etude de la structure de microémulsions polymérisées

L'étude présentée dans cette partie a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec Odile Fichet, du Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et Interfaces (LPPI), de l'Université de Cergy-Pontoise. Les résultats obtenus sont reportés avec son autorisation.

Les échantillons étudiés dans cette partie ont été préparés au LPPI. Ils sont issus du travail de thèse de Sophie Bourcier [54] sur la préparation de Réseaux Interpénétrés de Polymère (RIP) à partir de microémulsions. Les microémulsions sont préparées avec des phases aqueuse et organique polymérisables puis polymérisées. L'exposition aux UV permet de photopolymériser la phase aqueuse et la phase organique est polymérisée par chauffage à 50°C. La conductivité protonique des films ainsi préparés (environ 10^{-3} S/cm) Figure D.1) en fait de bons candidats pour l'utilisation en tant que membrane conductrice de protons. La conductivité protonique des échantillons a été mesurée avant et après polymérisation. La polymérisation diminue légèrement la conductivité protonique des échantillons.

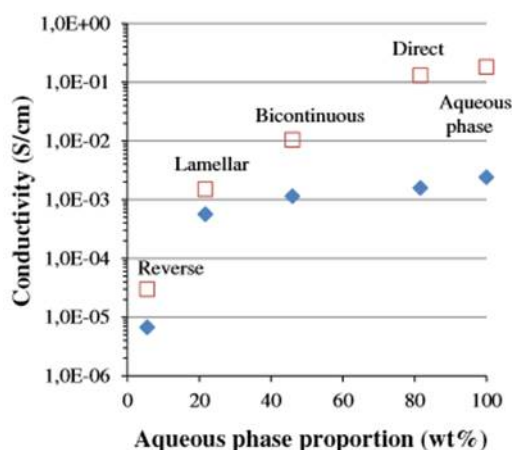


FIGURE D.1 – Conductivité protonique de microémulsions polymérisées en fonction de leur fraction massique de phase aqueuse. □ : conductivité protonique avant polymérisation. ◆ : conductivité protonique après polymérisation. Figure extraite de l'article de Bourcier et al. [39]

La diminution de la conductivité protonique lors de la polymérisation peut être due à un changement de structure interne des mélanges. Les échantillons ont été étudiés, avant et après polymérisation, par microscopie confocale [39]. Aucun changement de structure dû à la polymérisation n'est visible par cette

technique. Mais les tailles visibles par microscopie confocale, de l'ordre du micromètre, sont beaucoup plus grandes que les tailles caractéristiques habituellement observées dans les microémulsions (de l'ordre du nanomètre).

Les échantillons, avant et après polymérisation, ont donc été étudiés par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), technique qui permet de mettre en évidence des tailles caractéristiques de l'ordre du nanomètre.

D.1 Présentation des échantillons

Les échantillons étudiés par SAXS sont les différentes phases des microémulsions : phase aqueuse et organique avant et après polymérisation, le tensioactif seul et quatre "microémulsions" avant et après polymérisation : huile dans eau (OinW et pOinW), bicontinue (BC et pBC), eau dans huile (WinO et pWinO) et lamellaire (Lam et pLam). Leur composition et leur aspect sont décrits dans le Tableau D.1. La phase aqueuse est composée d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propanesulfonique (AMPS), de N,N'-méthylènebisacrylamide (MBA) et d'eau : AMPS/MBA/eau = 39/1/60 en masse (Figure D.2, à gauche). La phase organique est composée d'hexylméthacrylate (HMA) d'éthylèneglycol diméthacrylate (EGDMA) : HMA/EGDMA = 95/5 en masse (Figure D.2, au milieu). Le tensioactif utilisé est Brij35 (Figure D.2, à droite).

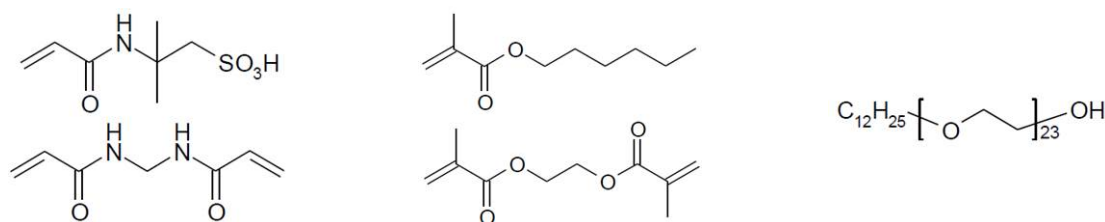


FIGURE D.2 – Formules chimiques des différents composants utilisés pour préparer des microémulsions polymérisables. A gauche : monomères de la phase aqueuse (AMPS en haut et MBA en bas). Au milieu : monomères de la phase organique (HME en haut et EGDMA en bas). A droite : tensioactif (Brij35). Figures extraites du manuscrit de thèse de S. Bourcier [54]

Echantillon	φ_{aq}	φ_{org}	Brij35	
Aq	1	0	0	Liquide incolore
Org	0	1	0	Liquide incolore
Brij35	0	0	1	Cire blanche
OinW	0,82	0,03	0,15	Liquide incolore
BC	0,46	0,15	0,39	Très visqueux incolore
Lam	0,22	0,24	0,54	Visqueux incolore
WinO	0,06	0,23	0,71	Très visqueux blanc
pAq	1	0	0	Film incolore
pOrg	0	1*	0	Film incolore
pOinW	0,82	0,03*	0,15	Film incolore
pBC	0,46	0,15*	0,49	Film incolore
pLam	0,22	0,24*	0,54	Film avec des cristaux
pWinO	0,06	0,23*	0,71	Film avec des cristaux

TABLE D.1 – Composition (fractions massiques) des échantillons étudiés par SAXS. En haut : échantillons avant polymérisation, en bas : échantillons après polymérisation (sous rayonnement UV pendant 40 s pour la phase aqueuse et en chauffant à 50°C pendant 30 minutes pour la phase organique).

φ_{aq} : AMPS/MBA/eau (39/1/60). φ_{org} : HMA/EGDMA (95/5) (* : dans ces échantillons, des amorceurs – benzoïn methylether et dicyclohexyl peroxydicarbonate – sont ajoutés avant de polymériser)

Pour l'étude de leur structure par SAXS, les échantillons liquides (Aq, Org, OinW et Lam) sont introduits dans des capillaires de verre de 1,5 mm de diamètre et les échantillons visqueux (Brij35, BC et WinO) sont introduits dans des cellules de 1 mm d'épaisseur, fermées par du kapton autocollant. Les échantillons polymérisés ont été obtenus sous forme de films d'épaisseur 1 mm, ils sont fixés sur le porte-échantillon entre deux feuilles de kapton autocollant.

D.2 Caractérisation par SAXS

Phase aqueuse, phase organique et tensioactif seuls

La phase aqueuse a été étudiée par SAXS avant et après polymérisation sous UV pendant 40 secondes. Les courbes obtenues (Figure D.3) sont identiques. Elles ont une intensité constante et de valeur faible (inférieure à 0,1 cm⁻¹) car il n'y a pas de différence de contraste observable à l'échelle étudiée (entre 2 et 60 nm) à l'intérieur des échantillons qui sont principalement composés d'eau.

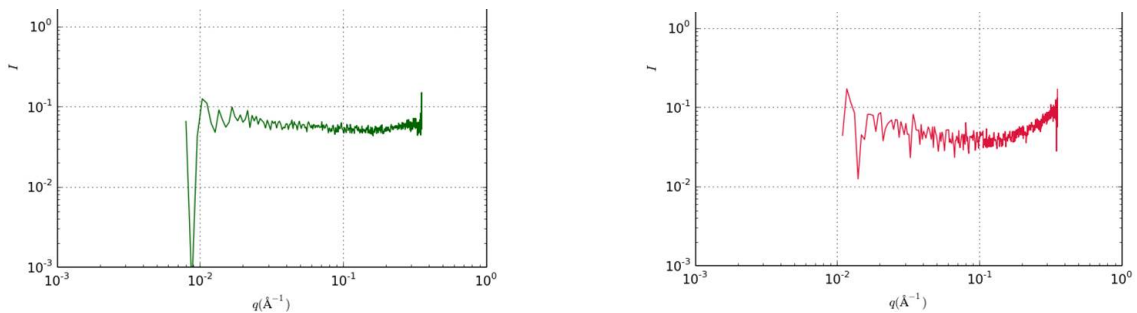


FIGURE D.3 – Diagramme SAXS de la phase aqueuse (AMPS/MBA/eau = 39/1/60 en masse) avant polymérisation (à gauche) et après polymérisation (à droite).

La phase organique a été étudiée par SAXS avant et après polymérisation par chauffage à 50°C pendant 30 minutes. Les courbes obtenues (Figure D.4) ont une intensité faible (de l'ordre de 0,1 cm⁻¹). En effet, avant et après polymérisation, il n'y a pas de différences de contraste observable à l'échelle étudiée (entre 2 et 60 nm), à l'intérieur des échantillons. Il semble y avoir une remontée de l'intensité sur le diagramme SAXS de l'échantillon polymérisé (Figure D.4, à droite) aux plus grands angles étudiés. Il serait intéressant d'étudier cet échantillon sur le montage SAXS/WAXS pour étudier l'origine de cette remontée du signal.

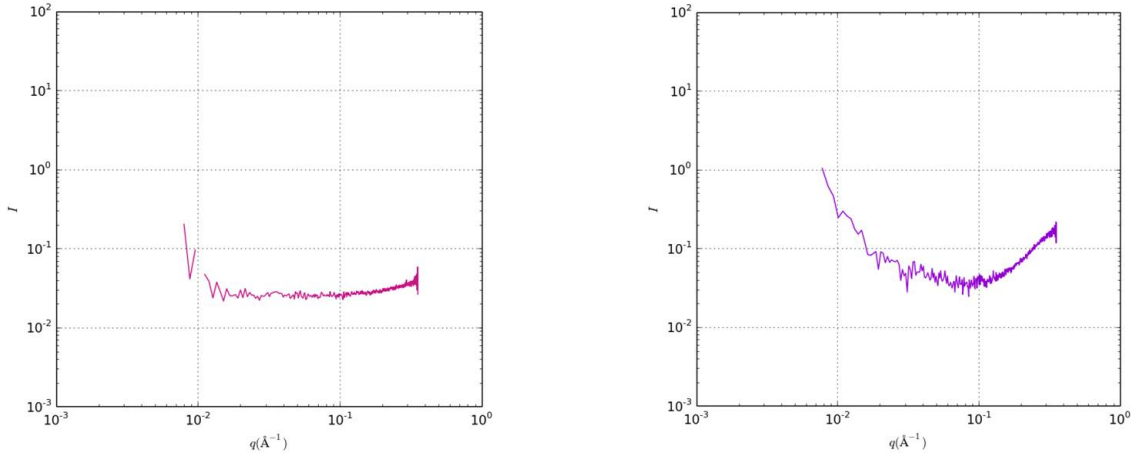


FIGURE D.4 – Diagramme SAXS de la phase organique (HMA/EGDMA = 95/5 en masse) avant polymérisation (à gauche) et après polymérisation (à droite).

Le tensioactif seul, Brij35, a été étudié par SAXS. La courbe obtenue (Figure D.5) présente des pics de Bragg espacés de 0,035 Å⁻¹. Le tensioactif forme donc une phase lamellaire de pas égale à 180 Å. La différence de contraste, responsable du signal observé est due à la présence d'une partie polaire (riche en électrons) et d'une partie apolaire dans la structure de la molécule de tensioactif. La ligne de base du signal a une pente en q^{-4} , qui est généralement assimilée à la présence d'objets dont l'interface est bien définie à l'échelle du nanomètre, comme des cristaux.

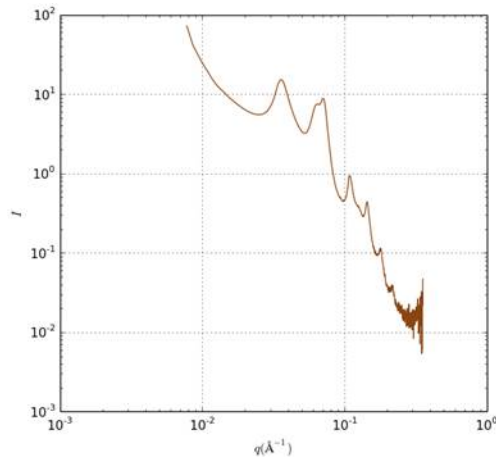


FIGURE D.5 – SAXS du tensioactif Brij35 seul.

L'étude par SAXS des différents composants des mélanges a permis de mettre en évidence qu'il y a peu de structure visible, à l'échelle observée (entre 20 et 600 Å), dans les courbes des phases aqueuse et

organique seules avant ni après polymérisation. Le tensioactif seul cristallise en formant une structure lamellaire de pas égal à 180 Å.

Etude du mélange Lam avant et après polymérisation

Le mélange Lam est transparent, visqueux et biréfringent. La courbe obtenue par SAXS sur cet échantillon (Figure D.6, à gauche) présente deux pics de Bragg fins dont la base est élargie. Ce diagramme est typique d'un cristal liquide smectique dont la distance entre les plans est de l'ordre de 77 Å. Le même type de diagramme a été observé dans les mélanges d'undécylimidazole et d'acide octylphosphonique étudiés au Chapitre III de ce manuscrit. L'échantillon Lam, avant polymérisation est donc un cristal liquide.

L'échantillon pLam obtenu après polymérisation du mélange Lam, se présente sous forme d'un film à l'intérieur duquel des cristaux blancs sont visibles. La courbe obtenue par SAXS sur l'échantillon pLam (Figure D.6, à droite) est constituée de pics de Bragg espacés de $0,034 \text{ Å}^{-1}$, ce qui correspond à une phase lamellaire de pas égal à 180 Å. La présence de cristaux visibles à l'intérieur du film pLam et le grande ressemblance entre les courbes SAXS du film pLam et du tensioactif seul (Figure D.5) permettent d'affirmer qu'il y a du tensioactif sous forme cristalline à l'intérieur du film pLam.

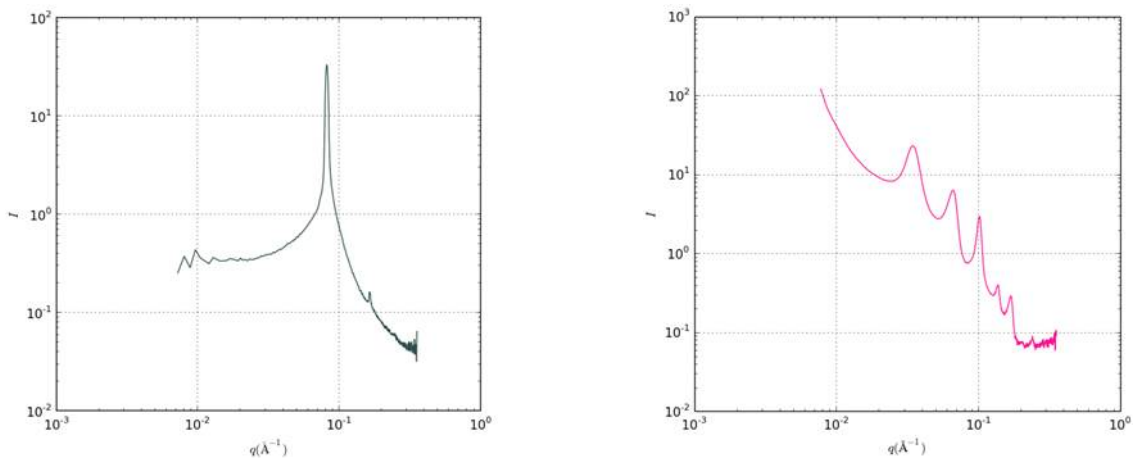


FIGURE D.6 – Diagramme SAXS des échantillons Lam (à gauche) et pLam (à droite). L'échantillon pLam est obtenu après polymérisation de l'échantillon Lam.

Le mélange Lam est homogène avant polymérisation et des cristaux de tensioactif sont visibles après polymérisation. La structure du mélange a donc été modifiée lors de l'étape de polymérisation. En particulier, il semble qu'une partie du tensioactif ait été rejetée de l'interface entre les deux phases et ait ensuite cristallisé.

Etude du mélange WinO avant et après polymérisation

Les échantillons WinO et pWinO ont des compositions identiques – pWinO a été obtenu après polymérisation de l'échantillon WinO – très riches en tensioactif (72 % en masse). Les deux échantillons se présentent sous forme d'un solide blanc. Les courbes SAXS obtenues pour les échantillons WinO et pWinO (Figure D.7) sont identiques et très semblables à celles obtenues pour le tensioactif seul. Elles sont constituées de pics de Bragg espacés de $0,035 \text{ Å}^{-1}$, caractéristiques d'une phase lamellaire de pas

égale à 180 \AA . Le tensioactif semble donc être présent sous forme cristalline à l'intérieur des mélanges WinO et pWinO.

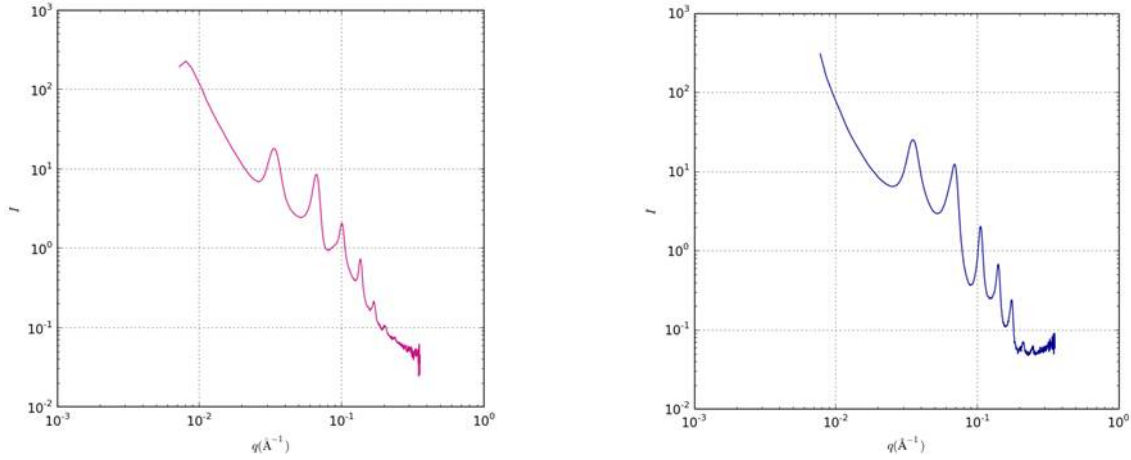


FIGURE D.7 – Diagramme SAXS des échantillons WinO (à gauche) et pWinO (à droite). L'échantillon pWinO est obtenu après polymérisation de l'échantillon WinO.

La polymérisation ne semble pas avoir d'influence sur la structure du mélange WinO dont la structure semble être en grande partie imposée par le tensioactif d'après les courbes SAXS. La polymérisation ne modifiant que les phases aqueuse et organique des mélanges, il n'est pas surprenant qu'elle ne modifie pas la structure de mélanges principalement constitués de tensioactif.

Etude du mélange OinW avant et après polymérisation

L'échantillon OinW est liquide, transparent et isotrope à température ambiante, composé en majorité d'eau (82 % en masse de l'échantillon). Dans les systèmes permettant de préparer des microémulsions, les mélanges très riches en eau sont généralement constitués de gouttes d'huile dans l'eau stabilisées par un film de tensioactif. La courbe SAXS obtenue pour le mélange OinW (Figure D.8) est constituée d'une bosse large vers $0,09 \text{ \AA}^{-1}$ suivie d'un épaulement vers $0,15 \text{ \AA}^{-1}$.

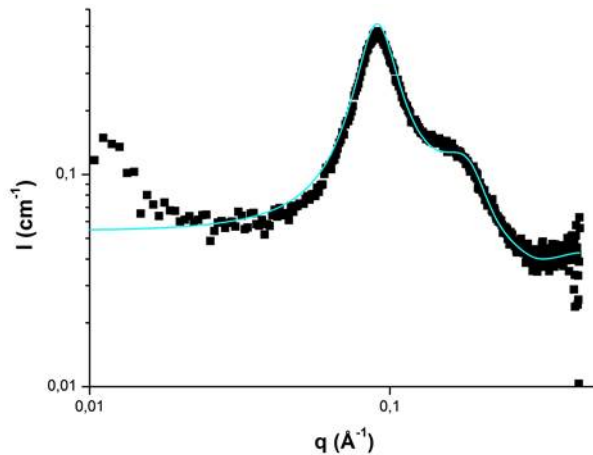


FIGURE D.8 – SAXS du mélange OinW avant polymérisation (carrés pleins) et ajustement de la courbe par un modèle (ligne continue) de sphères monodisperses ($R = 16 \text{ \AA}$) en interaction sphères dures ($R_{HS} = 36 \text{ \AA}$, $f_p = 0,4$)

La présence d'une bosse indique qu'il y a des interactions entre les objets. L'épaulement ne peut pas être dû à un second ordre du pic d'interaction car il ne se situe pas au double du vecteur d'onde du pic. Il peut être dû au facteur de forme de sphères qui est constitué d'oscillations dont la période est caractéristique de la taille des sphères. Un ajustement correct de la courbe (Figure D.8, ligne continue) a été obtenu avec un modèle de sphères monodisperses en interaction sphère dure, c'est à dire que les objets sont disposés aléatoirement mais ne peuvent pas s'interpénétrer. Les paramètres du modèle sont liés à la position et à la forme du pic d'interaction pour le facteur de structure de sphères dures : rayon sphère dure (R_{HS}) de 36 Å et fraction volumique de particules (f_p) de 0,4. Le rayon (R) des particules est lié à la position de l'épaulement, il est de l'ordre de 16 Å.

La différence entre le rayon des objets et le rayon d'interaction sphère dure peut être dû au tensioactif qui stabilise les gouttes d'huile mais dont seule la partie apolaire, proche de l'huile est visible en SAXS, la partie polaire ayant une densité électronique proche de celle de l'eau. Les objets, vus par le rayonnement (cœur d'huile et partie apolaire du tensioactif), sont donc plus petits que ceux qui sont responsables de l'interaction (cœur d'huile et tensioactif en entier dont la partie polaire peut être gonflée par de l'eau).

L'échantillon OinW, avant polymérisation est donc constitué de sphères (micelles de tensioactif gonflées d'huile) en interaction. L'échantillon pOinW est obtenu après polymérisation de l'échantillon OinW, il se présente sous la forme d'un film transparent et isotrope. Au-delà de $0,06 \text{ Å}^{-1}$, la courbe SAXS de l'échantillon polymérisé pOinW (Figure D.9) est identique à la courbe SAXS de l'échantillon OinW (Figure D.8). Pour des vecteurs d'onde inférieurs à $0,06 \text{ Å}^{-1}$, la courbe SAXS de l'échantillon polymérisé présente un plateau suivi d'une décroissance. Ce signal est dû à la présence de chaînes de polymères, qui n'étaient pas présentes avant polymérisation.

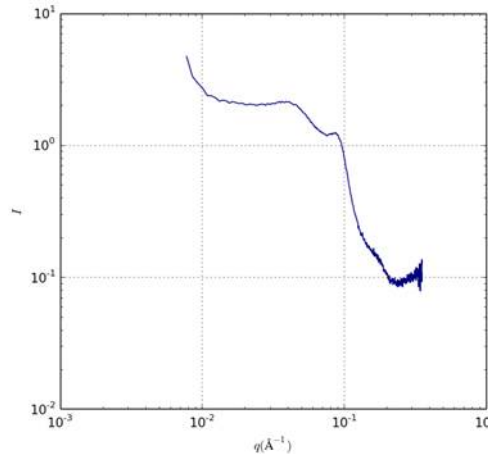


FIGURE D.9 – SAXS du mélange pOinW, obtenue par polymérisation du mélange OinW

La structure (sphères en interaction) de l'échantillon OinW semble donc conservée lors de la polymérisation. En effet, la courbe SAXS de l'échantillon polymérisé pOinW est composée d'une partie identique à l'échantillon OinW et d'une partie due à la présence de chaînes de polymères.

Etude du mélange BC avant et après polymérisation

L'échantillon BC est transparent, très visqueux et possède une bonne conductivité ionique à température ambiante [39]. La courbe SAXS de l'échantillon BC (Figure D.10) présente un grand nombre de pics de Bragg. Une structure cubique bicontinue est compatible à la fois avec le grand nombre de pics de Bragg et les observations macroscopiques des échantillons. En effet, les pics de Bragg de phases cubiques bicontinues (Ia3d) sont situés aux vecteurs d'ondes : q_0 , $\frac{2}{\sqrt{3}}q_0$, $\sqrt{\frac{7}{3}}q_0$, $2\sqrt{\frac{2}{3}}q_0$, $\sqrt{\frac{10}{3}}q_0$, $\sqrt{\frac{11}{3}}q_0$, $2q_0$, $\sqrt{\frac{13}{3}}q_0$, $\sqrt{5}q_0$, $\frac{4}{\sqrt{3}}q_0 \dots$ [87] [88] Les positions des premiers pics de Bragg d'une phase Ia3d, avec $q_0 = 0,045 \text{ \AA}^{-1}$, sont représentées sur la courbe obtenue pour le mélange BC (Figure D.10, à droite).

Tous les pics de Bragg visibles sur la courbe SAXS correspondent à une raie théorique. Il peut y avoir des extinctions de raies dues à la composition des échantillons qui s'ajoutent aux extinctions dues à la structure, ce qui explique que quelques raies théoriques ne semblent pas être associées à des pics sur la courbe SAXS.

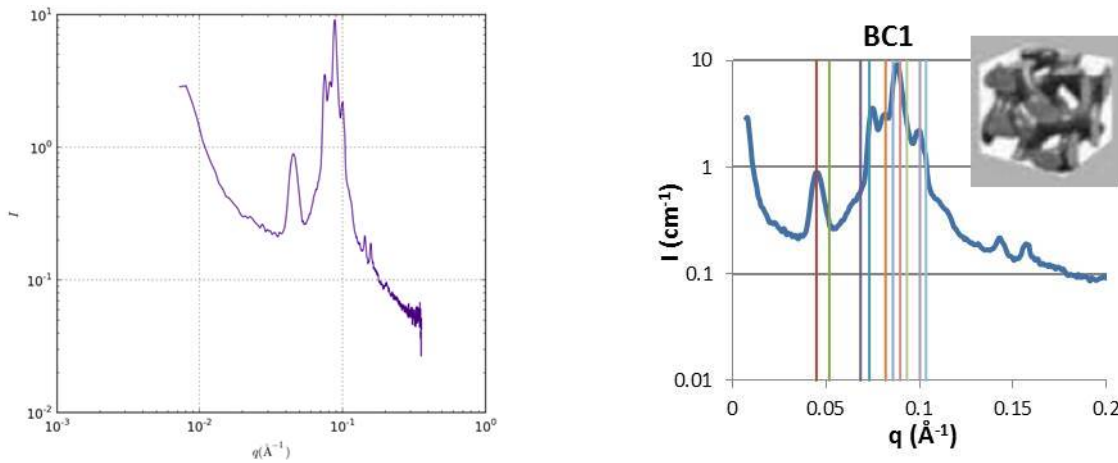


FIGURE D.10 – A gauche : diagramme SAXS de l'échantillon BC (à gauche). A droite : les positions théoriques des pics de Bragg d'une phase cubique bicontinue Ia3d sont représentées par des droites sur la courbe expérimentale. Un schéma de la structure, extrait de l'article de Forster et Plantenberg [89], est présenté en encart.

L'échantillon BC semble donc avoir une structure cubique bicontinue. Cette structure est mieux organisée qu'une microémulsion bicontinue "classique" comme celles qui ont été observées au Chapitre II, tout en étant bicontinue.

L'échantillon pBC est obtenu par polymérisation de l'échantillon BC. La courbe SAXS de l'échantillon pBC (Figure D.11) montre un plateau aux petits angles suivi d'une décroissance puis d'une bosse large vers $0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Le plateau et la décroissance aux petits angles sont dus de la présence de chaînes polymérisées, comme dans le cas de l'échantillon pOinW (Figure D.9). La bosse large indique une taille caractéristique de l'ordre de 60 \AA dans le matériau. Elle est très semblable au signal observé pour les microémulsions bicontinues, qui peuvent être ajustée par le modèle de Teubner et Strey (Chapitre II, page 45 de ce manuscrit). L'échantillon pBC semble donc avoir une structure de microémulsion bicontinue à l'intérieur d'une matrice polymérisée.

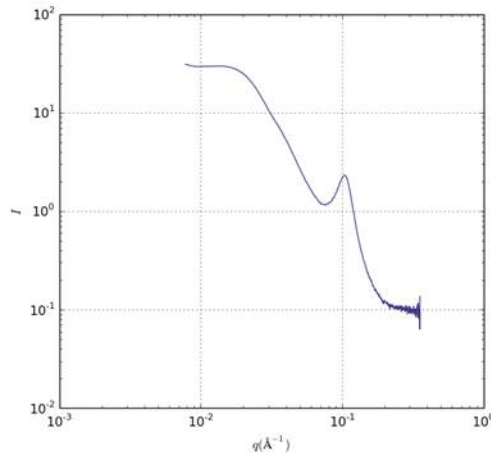


FIGURE D.11 – *SAXS du mélange pBC, obtenu par polymérisation du mélange BC*

La structure de l'échantillon BC est donc modifiée lors de la polymérisation, tout en restant bicontinue. En effet, avant polymérisation, l'échantillon a une structure bicontinue très ordonnée (phase cubique bicontinue) et après polymérisation, la structure est moins ordonnée (aucun pic de Bragg n'est visible sur la courbe SAXS de l'échantillon pBC) mais semble rester bicontinue.

D.3 Conclusion

La structure de mélanges polymérisables d'eau, d'huile et de tensioactifs a été étudiée par SAXS avant et après polymérisation. Les courbes obtenues pour la plupart des mélange avant et après polymérisation sont différentes. Pour l'échantillon OinW, la polymérisation ne change pas la structure interne du mélange, seul un signal dû à la présence de polymères est ajouté au diagramme SAXS lors de la polymérisation. La polymérisation de l'échantillon BC désordonne la structure cubique bicontinue du mélange de départ en une structure qui reste bicontinue. Pour les autres échantillons (Lam et WinO), la polymérisation semble rejeter le tensioactif de l'interface entre les phases aqueuse et organique.

L'étude des mêmes échantillons par microscopie confocale semblait montrer que la polymérisation n'a pas d'influence sur la structure des mélanges [39]. Les techniques de microscopie optique ne permettent pas de voir des structures plus petites que le micromètre. Les tailles mises en évidence par les expériences de SAXS sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres au maximum, ce qui explique que les changements de structure observés en SAXS n'étaient pas visibles en microscopie confocale.

Bibliographie

- [1] W.R. Grove. XXIV. *On voltaic series and the combination of gases by platinum*. *Philosophical Magazine Series 3*, 14(86) :127–130, February 1839.
- [2] F. T. Bacon. The high pressure hydrogen-oxygen fuel cell. *Industrial & Engineering Chemistry*, 52(4) :301–303, April 1960.
- [3] Klaus-Dieter Kreuer, Stephen J. Paddison, Eckhard Spohr, and Michael Schuster. Transport in proton conductors for fuel-cell applications : simulations, elementary reactions, and phenomenology. *Chemical Reviews*, 104(10) :4637–4678, October 2004.
- [4] S. Lyonnard. Membranes pour piles à combustible : structure et transport. apport de la diffusion neutronique. *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, 11 :177–197, December 2010.
- [5] G. Gebel. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, 41(15) :5829–5838, July 2000.
- [6] Linda Chikh, Virginie Delhorbe, and Odile Fichet. (semi-)interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes. *Journal of Membrane Science*, 368(1-2) :1–17, February 2011.
- [7] Min-Kyu Song, Huiping Li, Jinhuan Li, Dan Zhao, Jenghan Wang, and Meilin Liu. Tetrazole-based, anhydrous proton exchange membranes for fuel cells. *Advanced Materials*, pages n/a–n/a, November 2013.
- [8] Klaus-Dieter Kreuer, Albrecht Rabenau, and Werner Weppner. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 21(3) :208–209, March 1982.
- [9] Hongting Pu, Yujie Qin, Liming Tang, Xinrong Teng, and Zhihong Chang. Studies on anhydrous proton conducting membranes based on imidazole derivatives and sulfonated polyimide. *Electrochimica Acta*, 54(9) :2603–2609, March 2009.
- [10] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, and J. Maier. About the choice of the protogenic group in PEM separator materials for intermediate temperature, low humidity operation : A critical comparison of sulfonic acid, phosphonic acid and imidazole functionalized model compounds. *Fuel Cells*, 5(3) :355–365, August 2005.
- [11] D. Varade, K. Aramaki, and C. Stubenrauch. Phase diagrams of water-alkyltrimethylammonium bromide systems. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 315(1-3) :205–209, February 2008.
- [12] T. P. Hoar and J. H. Schulman. Transparent water-in-oil dispersions : the oleopathic hydro-micelle. *Nature*, 152(3847) :102–103, July 1943.

- [13] P. A. Winsor. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. *Transactions of the Faraday Society*, 44 :376, 1948.
- [14] Jack H. Schulman, Walter Stoeckenius, and Leon M. Prince. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(10) :1677–1680, October 1959.
- [15] Ingvar Danielsson and Björn Lindman. The definition of microemulsion. *Colloids and Surfaces*, 3(4) :391–392, December 1981.
- [16] J. H. Schulman and T. S. McRoberts. On the structure of transparent water and oil dispersions (solubilised oils). *Transactions of the Faraday Society*, 42 :B165, 1946.
- [17] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen, and R. Schomaecker. General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 1. *Langmuir*, 4(3) :499–511, May 1988.
- [18] M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomaecker, and D. Haase. General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 2. *Langmuir*, 5(2) :305–315, March 1989.
- [19] M Kahlweit, R Strey, D Haase, H Kunieda, T Schmeling, B Faulhaber, M Borkovec, H Eicke, G Busse, and F Eggers. How to study microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 118(2) :436–453, August 1987.
- [20] A. Bernheim-Groswasser, T. Tlusty, S. A. Safran, and Y. Talmon. Direct observation of phase separation in microemulsion networks. *Langmuir*, 15(17) :5448–5453, August 1999.
- [21] R. Strey. Microemulsion microstructure and interfacial curvature. *Colloid & Polymer Science*, 272(8) :1005–1019, August 1994.
- [22] S Burauer, L Belkoura, C Stubenrauch, and R Strey. Bicontinuous microemulsions revisited : a new approach to freeze fracture electron microscopy (FFEM). *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 228(1-3) :159–170, November 2003.
- [23] Ian S. Barnes, Stephen T. Hyde, Barry W. Ninham, Paul Joel Derian, Maurice Drifford, and Thomas N. Zemb. Small-angle x-ray scattering from ternary microemulsions determines microstructure. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(8) :2286–2293, April 1988.
- [24] Norbert Freiberger, Christian Moitzi, Liliana de Campo, and Otto Glatter. An attempt to detect bicontinuity from SANS data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 312(1) :59–67, August 2007.
- [25] Thomas Hellweg, Annie Brûlet, and Thomas Sottmann. Dynamics in an oil-continuous droplet microemulsion as seen by quasielastic scattering techniques. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(22) :5168–5174, 2000.
- [26] Christoph Schulreich, Christoph Angermann, Sebastian Höhn, Ralph Neubauer, Susanne Seibt, Ralf Stehle, Alain Lapp, André Richardt, Anja Diekmann, and Thomas Hellweg. Bicontinuous microemulsions with extremely high temperature stability based on skin friendly oil and sugar surfactant. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 418 :39–46, February 2013.

-
- [27] A. Ceglie, K.P. Das, and B. Lindman. Microemulsion structure in four-component systems for different surfactants. *Colloids and Surfaces*, 28 :29–40, January 1987.
- [28] Paul Guering and Bjoern Lindman. Droplet and bicontinuous structures in microemulsions from multicomponent self-diffusion measurements. *Langmuir*, 1(4) :464–468, July 1985.
- [29] Gurpreet Kaur, Leonardo Chiappisi, Sylvain Prévost, Ralf Schweins, Michael Gradzielski, and Surinder K. Mehta. Probing the microstructure of nonionic microemulsions with ethyl oleate by viscosity, ROESY, DLS, SANS, and cyclic voltammetry. *Langmuir*, 28(29) :10640–10652, July 2012.
- [30] N. Mariano Correa, Juana J. Silber, Ruth E. Riter, and Nancy E. Levinger. Nonaqueous polar solvents in reverse micelle systems. *Chemical Reviews*, 112(8) :4569–4602, August 2012.
- [31] K. V. Schubert, G. Busse, R. Strey, and M. Kahlweit. Microemulsions with formamide as polar solvent. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(1) :248–254, January 1993.
- [32] Tamar L. Greaves and Calum J. Drummond. Ionic liquids as amphiphile self-assembly media. *Chemical Society Reviews*, 37(8) :1709, 2008.
- [33] Werner Kunz, Thomas Zemb, and Agnes Harrar. Using ionic liquids to formulate microemulsions : Current state of affairs. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17(4) :205–211, August 2012.
- [34] J.J. Sheng. Optimum phase type and optimum salinity profile in surfactant flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75(1-2) :143–153, December 2010.
- [35] Janhavi J. Shrikhande, P.A. Hassan, and R.V. Jayaram. Condensation reaction of benzaldehyde and acetone in o/w microemulsions : Effect of microemulsion compositions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 370(1-3) :64–71, November 2010.
- [36] Benjamin Abécassis, Fabienne Testard, and Thomas Zemb. Gold nanoparticle synthesis in worm-like catanionic micelles : microstructure conservation and temperature induced recovery. *Soft Matter*, 5(5) :974, 2009.
- [37] Carlos C. Co. Arresting amphiphilic self-assembly. *Soft Matter*, 4(4) :658, 2008.
- [38] Hiteshkumar Dave, Feng Gao, Jing-Huei Lee, Matthew Liberatore, Chia-Chi Ho, and Carlos C. Co. Self-assembly in sugar-oil complex glasses. *Nature Materials*, 6(4) :287–290, March 2007.
- [39] Sophie Bourcier, Cédric Vancaeyzeele, Frédéric Vidal, and Odile Fichet. Microemulsion as the template for synthesis of interpenetrating polymer networks with predefined structure. *Polymer*, 54(17) :4436–4445, August 2013.
- [40] Françoise Candau, Zoubir Zekhnini, and Jean-Pierre Durand. Copolymerization of water-soluble monomers in nonionic bicontinuous microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 114(2) :398–408, December 1986.
- [41] V. Vaskova, M. Klimova, and J. Barton. Acrylamide polymerization in concentrated bicontinuous systems. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 229(1) :133–143, August 1995.
- [42] J. Hao. Effect of the structures of microemulsions on chemical reactions. *Colloid & Polymer Science*, 278(2) :150–154, February 2000.
- [43] Mohan. Sasthav and H. Michael. Cheung. Characterization and polymerization of middle-phase microemulsions in styrene/water systems. *Langmuir*, 7(7) :1378–1382, July 1991.

- [44] W. R. Palani. Raj, Mohan. Sasthav, and H. Michael. Cheung. Formation of porous polymeric structures by the polymerization of single-phase microemulsions formulated with methyl methacrylate and acrylic acid. *Langmuir*, 7(11) :2586–2591, November 1991.
- [45] Victor Castellino, Edgar Acosta, and Yu-Ling Cheng. Interpenetrating polymer networks templated on bicontinuous microemulsions containing silicone oil, methacrylic acid, and hydroxyethyl methacrylate. *Colloid and Polymer Science*, 291(3) :527–539, August 2012.
- [46] Cosima Stubenrauch, editor. *Microemulsions : background, new concepts, applications, perspectives*. Wiley, Chichester, West Sussex, U.K. ; Ames, Iowa, 2009.
- [47] C. H. Chew, T. D. Li, L. H. Gan, C. H. Quek, and L. M. Gan. Bicontinuous-nanostructured polymeric materials from microemulsion polymerization. *Langmuir*, 14(21) :6068–6076, October 1998.
- [48] Feng Gao, Chia-Chi Ho, and Carlos C. Co. Polymerization in bicontinuous microemulsion glasses. *Macromolecules*, 39(26) :9467–9472, December 2006.
- [49] Cosima Stubenrauch, Renate Tessendorf, Reinhard Strey, Iseult Lynch, and Kenneth A. Dawson. Gelled polymerizable microemulsions. 1. phase behavior. *Langmuir*, 23(14) :7730–7737, July 2007.
- [50] Cosima Stubenrauch, Renate Tessendorf, Anna Salvati, Daniel Topgaard, Thomas Sottmann, Reinhard Strey, and Iseult Lynch. Gelled polymerizable microemulsions. 2. microstructure. *Langmuir*, 24(16) :8473–8482, August 2008.
- [51] Miguel Magno, Renate Tessendorf, Bruno Medronho, Maria G. Miguel, and Cosima Stubenrauch. Gelled polymerizable microemulsions. part 3 rheology. *Soft Matter*, 5(23) :4763, 2009.
- [52] Shintaro Kawano, Daisuke Kobayashi, Shun Taguchi, Masashi Kunitake, and Taisei Nishimi. Construction of continuous porous organogels, hydrogels, and bicontinuous organo/hydro hybrid gels from bicontinuous microemulsions. *Macromolecules*, 43(1) :473–479, January 2010.
- [53] Hiteshkumar Dave, Feng Gao, Matthias Schultz, and Carlos C. Co. Phase behavior and SANS investigations of edible sugar-limonene microemulsions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 296(1-3) :45–50, March 2007.
- [54] Sophie Bourcier. *Elaboration de matériaux conducteurs protonique à architecture réseaux interpénétrés de polymères à partir de microémulsions*. PhD thesis, LPPI, Université de Cergy-Pontoise, 2013.
- [55] Eva Maurer, Luc Belloni, Thomas Zemb, and David Carrière. Ion exchange in catanionic mixtures : from ion pair amphiphiles to surfactant mixtures. *Langmuir*, 23(12) :6554–6560, June 2007.
- [56] Hywel Morgan, D. Martin Taylor, and Osvaldo N. Oliveira. Proton transport at the monolayer-water interface. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 1062(2) :149–156, February 1991.
- [57] Vitor Leite, Ailton Cavalli, and Osvaldo Oliveira. Hydrogen-bond control of structure and conductivity of langmuir films. *Physical Review E*, 57(6) :6835–6839, June 1998.
- [58] Paeivi. Jokela, Bengt. Joensson, and Ali. Khan. Phase equilibria of catanionic surfactant-water systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(12) :3291–3298, June 1987.

- [59] Youlia Michina, David Carrière, Clarisse Mariet, Mélanie Moskura, Patrick Berthault, Luc Belloni, and Thomas Zemb. Ripening of catanionic aggregates upon dialysis. *Langmuir*, 25(2) :698–706, January 2009.
- [60] David Carrière, Luc Belloni, Bruno Demé, Monique Dubois, Claire Vautrin, Annette Meister, and Thomas Zemb. In-plane distribution in mixtures of cationic and anionic surfactants. *Soft Matter*, 5(24) :4983, 2009.
- [61] P. Khuwijitjaru, S. Adachi, and R. Matsuno. Solubility of saturated fatty acids in water at elevated temperatures. *Bioscience biotechnology and biochemistry*, 66(8) :1723–1726, August 2002.
- [62] A. Dorinson, M. R. McCorkle, and A. W. Ralston. Refractive indices and densities of normal saturated fatty acids in the liquid state. *Journal of the American Chemical Society*, 64(12) :2739–2741, December 1942.
- [63] M. Teubner and R. Strey. Origin of the scattering peak in microemulsions. *The Journal of Chemical Physics*, 87(5) :3195, 1987.
- [64] Annie Brûlet, Didier Lairez, Alain Lapp, and Jean-Pierre Cotton. Improvement of data treatment in small-angle neutron scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 40(1) :165–177, January 2007.
- [65] Lise Arleth, Stjepan Marcelja, and Thomas Zemb. Gaussian random fields with two level-cuts-model for asymmetric microemulsions with nonzero spontaneous curvature? *The Journal of Chemical Physics*, 115(8) :3923, 2001.
- [66] Magali Duvail, Jean-François Dufrêche, Lise Arleth, and Thomas Zemb. Mesoscopic modelling of frustration in microemulsions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(19) :7133–7141, 2013.
- [67] Lise Arleth and Jan Skov Pedersen. Scattering vector dependence of the small-angle scattering from mixtures of hydrogenated and deuterated organic solvents. *Journal of Applied Crystallography*, 33(3) :650–652, June 2000.
- [68] Matija Tomsic, Andrej Jamnik, Gerhard Fritz-Popovski, Otto Glatter, and Lukas Vlcek. Structural properties of pure simple alcohols from ethanol, propanol, butanol, pentanol, to hexanol : comparing monte carlo simulations with experimental SAXS data. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(7) :1738–1751, February 2007.
- [69] Xinyun Wen and Elias I. Franses. Effect of protonation on the solution and phase behavior of aqueous sodium myristate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 231(1) :42–51, November 2000.
- [70] S. Lifson, A. T. Hagler, and P. Dauber. Consistent force field studies of intermolecular forces in hydrogen-bonded crystals. 1. carboxylic acids, amides, and the c :o.cntdot..cntdot..cntdot.h-hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 101(18) :5111–5121, August 1979.
- [71] Sylvain Deville, Eric Maire, Guillaume Bernard-Granger, Audrey Lasalle, Agnès Bogner, Catherine Gauthier, Jérôme Leloup, and Christian Guizard. Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions. *Nature Materials*, 8(12) :966–972, November 2009.
- [72] Sylvain Deville. Ice-templating, freeze casting : Beyond materials processing. *Journal of Materials Research*, 28(17) :2202–2219, May 2013.

- [73] Keisuke Fukui and Kouji Maeda. Melt layer solidification of fatty acids in a rectangular cell. *The Journal of Chemical Physics*, 112(3) :1554, 2000.
- [74] Cecile Noirjean, Testard Fabienne, Jacques Jestin, Olivier Tache, Christophe Dejognat, and David Carrière. Quenched microemulsions : a new route for proton conductors? *Soft Matter*, 2014.
- [75] Pablo G. Debenedetti and Franck H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410 :259–267, March 2001.
- [76] Olivier Lebel, Thierry Maris, Marie-Ève Perron, Eric Demers, and James D. Wuest. The dark side of crystal engineering : creating glasses from small symmetric molecules that form multiple hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 128(32) :10372–10373, August 2006.
- [77] James D. Wuest and Olivier Lebel. Anarchy in the solid state : structural dependence on glass-forming ability in triazine-based molecular glasses. *Tetrahedron*, 65(36) :7393–7402, September 2009.
- [78] Andre Plante, Damien Maurant, Simao P. Carvalho, J. Y. S. Danny Page, Christian Pellerin, and Olivier Lebel. T g and rheological properties of triazine-based molecular glasses : Incriminating evidence against hydrogen bonds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(45) :14884–14891, November 2009.
- [79] Paul D. I. Fletcher, Mohamed F. Galal, and Brian H. Robinson. Structural study of microemulsions of glycerol stabilised by cetyltrimethylammonium bromide dispersed in heptane + chloroform mixtures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 81(9) :2053, 1985.
- [80] Masanori Yamada and Itaru Honma. Anhydrous protonic conductivity of a self-assembled acid-base composite material. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(18) :5522–5526, May 2004.
- [81] Grzegorz Blotny. Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis. *Tetrahedron*, 62(41) :9507–9522, October 2006.
- [82] User com 10, February 1999.
- [83] Li-Min Wang. Enthalpy relaxation upon glass transition and kinetic fragility of molecular liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(15) :5168–5171, April 2009.
- [84] Martin J. Hollamby. Practical applications of small-angle neutron scattering. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013.
- [85] F. Nallet. Introduction à la diffusion aux petits angles. *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, 11 :17–42, December 2010.
- [86] D. Lairez. Bonnes pratiques de la diffusion de neutrons aux petits angles. *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, 11 :43–69, December 2010.
- [87] Piotr Garstecki and Robert Hoyst. Scattering patterns of self-assembled cubic phases. 2. analysis of the experimental spectra. *Langmuir*, 18(7) :2529–2537, April 2002.
- [88] Marie-Hélène Ropers, Marie-José Stébé, and Véronique Schmitt. Lyotropic mesophases of a fluorinated surfactant with a short nonionic polar head in water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(17) :3468–3475, April 1999.
- [89] Stephan Förster and Thomas Plantenberg. From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(5) :688, March 2002.